



LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Lahti University of Applied Sciences

JÄTEVESIEN RAVINNEANALYYSIEN MENETELMÄVERTAILU

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas

LAHDEN
AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Ympäristöteknologia
Ympäristötekniikka
Opinnäytetyö
Kevät 2014
Sonja Juntunen

Lahden ammattikorkeakoulu
Ympäristöteknologia

JUNTUNEN, SONJA: Jätevesien ravinneanalyysien menetelmävertailu
Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas

Ympäristötekniikan opinnäytetyö, 66 sivua, 43 liitesivua

Kevät 2014

TIIVISTELMÄ

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. Työn aiheena oli jätevesien ravinneanalyysien menetelmävertailu, joka suoritettiin laboratorion nykyisten menetelmien ja uusien valmisputkimenetelmien välillä. Ravinnemäärittämisä, joiden osalta vertailu suoritettiin, olivat kokonaisfosfori, kokonaistyyppi ja ammoniumtyppi.

Tällä hetkellä ravinnemäärittämisä tehdään perinteisillä menetelmillä, jotka perustuvat standardeihin SFS-EN ISO 6878 kokonaisfosforissa ja SFS 5505 kokonaistyyppissä ja ammoniumtyypissä. Toimeksiantaja oli kiinnostunut kahden eri valmistajan valmisputkimenetelmien soveltuvuudesta tehtaan jätevesien ravinneanalyysiin ja siten mahdollisuuksista ottaa valmisputkimenetelmiä laboratorion käyttöön. Valmisputkimenetelmien valmistajat olivat Hach Lange ja Macherey-Nagel.

Työn tarkoituksena oli saada viranomaisille esitettävää tutkimustietoa uusien menetelmien toimivuudesta. Menetelmävertailussa keskityttiin erityisesti tulosten oikeellisuuteen, jota arvioitiin tilastollisilla menetelmillä. Oikeellisuutta tutkittiin vertailemalla valmisputkimenetelmillä saatuja tuloksia laboratorion nykyisillä menetelmillä saatuihin tuloksiin sekä Suomen ympäristökeskuksen järjestämän pätevyyskokeen avulla. Myös menetelmien toistotarkkuuteen, nopeuteen ja työturvallisuuteen kiinnitettiin huomiota.

Valmisputkimenetelmät ovat huomattavasti nopeampia suorittaa kuin laboratorion nykyiset menetelmät. Myös työturvallisuuden kannalta valmisputkimenetelmät ovat hyviä muun muassa pienien reagenssimäärien ja turvallisten laitteiden ansiosta. Kaikki menetelmät eivät kuitenkaan sovellu sellaisenaan tehtaan jätevesille. Vertailun perusteella ammoniumtyppi molempien valmistajien valmisputkimenetelmillä, sekä kokonaistyyppi Macherey-Nagelin menetelmällä eivät soveltuneet lainkaan tehtaan jätevesinäytteille. Hach Langen kokonaistyyppimenetelmä toimi melko hyvin, mutta joidenkin näytteiden ja standardiliuoksen kohdalla esiintyi ongelmia. Kokonaisfosforin määrittämisessä saatiin lupaavia tuloksia, erityisesti Hach Langen menetelmällä.

Asiasanat: jätevesi, menetelmävertailu, valmisputkimenetelmä, kokonaisfosfori, kokonaistyyppi, ammoniumtyppi

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Environmental Technology

JUNTUNEN, SONJA: Method comparison of wastewater nutrient analysis
Stora Enso Oyj Heinola Fluting Mill

Bachelor's Thesis in Environmental Engineering, 66 pages, 43 pages of appendices

Spring 2014

ABSTRACT

This Bachelor's thesis was commissioned by Stora Enso Oyj Heinola Fluting Mill. The topic of the thesis was method comparison related to nutrient analysis of the wastewaters. The comparison was performed between the laboratory's current methods and new quick methods. The comparison was based on analysis of total phosphorous, total nitrogen and ammonium.

Today the nutrient analyses are made by traditional methods. The methods are based on standards SFS-EN ISO 6878 in total phosphorous and SFS 5505 in total nitrogen and ammonium. The client is interested in opportunities to use the quick methods in the laboratory if they are suitable for the mill's wastewaters. Manufacturers of the quick methods are Hach Lange and Macherey-Nagel.

The purpose of the Bachelor's thesis was to get research information about the functionality of quick methods. The method comparison focused in particular on validity of the results, which was evaluated by statistical methods. The validity was researched by comparing the results between current methods and quick methods and with qualification test of Finnish Environment Institute. Repeatability accuracy, rapidity and occupational safety of the methods were also taken into account.

The quick methods are considerably faster to perform than traditional methods. Occupational safety is also good with the quick methods because of the smaller quantities of reagents and safety of the equipment. All the tested methods are not suitable for the mill's wastewater. The methods which were clearly unsuitable were ammonium tests of both manufacturers and Macherey-Nagel's total nitrogen test. Hach Lange's total nitrogen test worked quite well but there were some problems with some of the samples and standard solution. The determination of total phosphorous yielded promising results, especially with Hach Lange's method.

Key words: wastewater, method comparison, quick methods, total phosphorous, total nitrogen, ammonium

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	HEINOLAN FLUTINGTEHDAS	2
3	METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVEDET	5
3.1	Metsäteollisuuden ravinnekuormitus	5
3.2	Sellu- ja paperitehtaiden jätevesien ravinnelähteet	5
3.3	Typpi jätevesissä	6
3.4	Fosfori jätevesissä	7
3.5	Ravinteiden optimointi metsäteollisuuden jäteveden puhdistuksessa	8
4	HEINOLAN FLUTINGTEHTAAN JÄTEVEDET, NIIDEN PUHDISTUS JA TARKKAILU	9
4.1	Tehtaan jätevedet	9
4.2	Tehtaan jätevedenpuhdistuslaitos	9
4.3	Ympäristöluvan mukaiset päästörajat	11
4.4	Jätevesitarkkailu	11
5	HEINOLAN FLUTINGTEHTAAN NYKYISET RAVINNEMÄÄRITYKSET	13
5.1	Kokonaisfosfori	13
5.2	Kokonaistyyppi	14
5.3	Ammoniumtyppi	15
6	PIKAMENETELMÄT	17
6.1	Kokonaisfosforipikamenetelmien periaate	17
6.1.1	Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestit	17
6.1.2	Hach Langen kokonaisfosforitestit	19
6.2	Kokonaistyyppipikamenetelmien periaate	20
6.2.1	Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestit	20
6.2.2	Hach Langen kokonaistyyppitestit	21
6.3	Ammoniumtyypipikamenetelmien periaate	22
6.3.1	Macherey-Nagelin ammoniumtyypitesti	23
6.3.2	Hach Langen ammoniumtyypitesti	23
7	MENETELMÄVERTAILU	25
7.1	Oikeellisuus	25
7.2	Toistotarkkuus	25

7.3	Näytteet	26
7.4	Standardiliuokset	27
7.5	Laitteet	27
7.5.1	Macherey-Nagelin polttohaude NANOCOLOR VARIO 4	27
7.5.2	Macherey-Nagelin spektrofotometri NANOCOLOR 500 D	28
7.5.3	Hach Langen pikapolttohaude HT 200 S	28
7.5.4	Hach Langen polttohaude LT200	29
7.5.5	Hach Langen spektrofotometri DR-2800	29
8	TYÖN KULKU	30
8.1	Kokonaistyyppi Macherey-Nagel	30
8.2	Kokonaistyyppi Hach Lange	31
8.3	Kokonaisfosfori Macherey-Nagel	35
8.4	Kokonaisfosfori Hach Lange	37
8.5	Ammoniumtyppi	38
9	TULOKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI	40
9.1	Parittainen t-testi	40
9.2	SYKE-vertailu	42
9.3	Toistotarkkuus	45
9.4	Menetelmien nopeus	47
9.4.1	Kokonaistyyppi	47
9.4.2	Kokonaisfosfori	48
9.4.3	Ammoniumtyppi	49
9.5	Menetelmien työturvallisuus ja jätteiden käsittely	49
9.5.1	Kokonaistyyppi	50
9.5.2	Kokonaisfosfori	52
9.5.3	Ammoniumtyppi	55
10	JOHTOPÄÄTÖKSET	57
	LÄHTEET	60
	LIITTEET	67

SANASTO JA KÄYTETYT LYHENTEET

AVR	Alumiiniin pohjautuva saostuskemikaali
BOD	Biological Oxygen Demand eli biologinen hapenkulutus (suom. BHK) kuvaa mikrobiologiseen hapetukseen tarvittavan liuenneen hapen määrää.
COD _{cr}	Chemical Oxygen Demand eli kemiallinen hapenkulutus dikromaattimenetelmällä. Kuvaa hapen määrää, joka tarvitaan, kun kaikki vedessä oleva orgaaninen ja epäorgaaninen aines hajotetaan täydellisesti.
CLC	Clean Clippings eli puhdas leikkuujäte
MBP	Minimum Biosludge Production eli minimibioliete-tuotto
NSSC	Neutral Sulphite Semi Chemical eli puolikemiallinen neutraalisulfiittiprosessi
recovery-laitos	Laitos, jossa tapahtuu muun muassa kemikaalien talteenotto
robusti keskiarvo	Tarkoittaa keskiarvoa, joka ei ole herkkä poikkeaville arvoille
soodakattila	Sellun tuotantoprosessin osa, jonka tehtävinä ovat kemikaalien talteenotto ja regenerointi, mustalipeän polttaminen sekä poltossa syntyvän lämmön talteenotto
SYKE	Suomen ympäristökeskus

1 JOHDANTO

Typpi ja fosfori ovat ravinteita, jotka voivat vesistöihin päästessään aiheuttaa ympäristöongelmia, kuten rehevöitymistä. Ympäristöluvut velvoittavatkin usein tarkkailemaan vesistöön kulkeutuvien jätevesien ravinnepitoisuuksia. Ravinteiden määrä jätevedessä vaikuttaa myös jätevedenpuhdistusprosessin toimintaan, sillä biologisessa puhdistuksessa mikrobit tarvitsevat tietyn määrän ravinteita toimiakseen optimaalisesti. Ravinneanalyysit ovatkin tärkeässä roolissa puhdistusprosessin toiminnan seuraamisessa sekä puhdistamolta lähtevän jäteveden pitoisuuksien tarkkailemisessa.

Tämän työn toimeksiantaja on Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. Tehtaalla syntyy runsaasti jätevesiä, jotka käsitellään omassa jätevedenpuhdistamossa. Tehtaan laboratoriossa tehdään runsaasti ravinnemäärytyksiä sekä jätevedenpuhdistusprosessin toiminnan tarkkailemiseksi että ympäristöluvan mukaisten päästörajoiden seuraamiseksi. Ravinneanalyysit tehdään perinteisillä standardeihin SFS-EN ISO 6878 ja SFS 5505 perustuvilla menetelmillä. Laboratorion käytössä olevat menetelmät ovat työläitä ja hitaita, minkä takia on katsottu aiheelliseksi selvittää, soveltuvatko nopeammat ja yksinkertaisemmat valmisputkimenetelmät tehtaan jätevesien ravinnetarkkailuun.

Tämän työn tarkoituksena on vertailla kahden eri valmistajan valmisputkimenetelmiä laboratorion menetelmiin. Valmistajat ovat Macherey-Nagel ja Hach Lange. Macherey-Nagel valittiin menetelmävertailuun, koska laboratorio käyttää jo saman valmistajan valmisputkimenetelmää COD_{cr}-määrittelyyn. Hach Lange taas valittiin, koska valmistajan ravinnemäärittäystestejä on ollut muissa Stora Enson tehtaissa käytössä.

Menetelmävertailu katsottiin aiheelliseksi tehdä kokonaistyyppi-, kokonaisfosfori- ja ammoniumtyppimäärittelyksille. Kokonaistyyppi ja kokonaisfosfori ovat työläitä ja aikaa vieviä analyysieja. Lisäksi kokonaistyyppimäärittelyyn käytettävän analyysointilaitteen huolto ja ylläpito on kallista. Ammoniumtyppimäärittely on nopeahko analyysi, mutta siinä käytetään samaa analyysointilaitetta, kuin kokonaistyyppimäärittelyssä. Valmisputkimenetelmät voisivat siis mahdollisesti säästää laboratorion resursseja.

2 HEINOLAN FLUTINGTEHDAS

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas valmistaa korkealaatuista puolikemiallista aallotuskartonkia eli flutingia. Tehdas on perustettu vuonna 1960, jonka jälkeen se toimi 30 vuotta Tampellan omistuksessa. Omistus siirtyi vuonna 1993 Enso Gutzeit Oy:lle ja vuonna 1998 Stora Enso Oyj:lle. Tehtaan paperikoneen konerullan leveys on 6 000 mm ja maksiminopeus 850 metriä minuutissa. Tuotantokapasiteettina on 300 000 tonnia aallotuskartonkia vuodessa. Tehdasalueella työskentelee noin 200 henkilöä, ja tehtaanjohtajana toimii Ari Tanninen. (Heinolan Flutingtehdas 2011; Stora Enso Oyj 2013.)

Fluting on aaltopahviteollisuuden raaka-ainetta, ja sitä käytetään aaltopahvin sisäosassa pintakartonkien välissä. Fluting tuo pakkauksiin lujuutta, kantavuutta ja kykyä kestää suuriakin kosteuden vaihteluita (Suvimäki 2013). Heinolan Flutingtehtaan aallotuskartonkia käytetään esimerkiksi hedelmä- ja vihannespakkauksiin, elektroniikkapakkauksiin sekä erityisen vahvoihin aaltopahvipakkauksiin. Flutingin raaka-aineena käytetään pääasiassa neitseellistä puukuitua, joka on suurimmaksi osaksi peräisin koivusta. Lisäksi noin 10 % raaka-aineista on kierrätyskuitua. (Heinolan Flutingtehdas 2013.) Tehtaan tuotannosta noin 80 % menee vientiin ja suurimmat vientimaat ovat Espanja, Filippiinit sekä Italia (Heinolan Flutingtehdas 2011).

Heinolan Flutingtehtaalla on kattava kokoelma sertifikaatteja. Näitä ovat laatu järjestelmä ISO 9001, ympäristöjärjestelmä ISO 14001, puun alkuperän hallintajärjestelmä PEFC CoC ja FSC CoC työterveys- ja työturvallisuusjärjestelmä OHSAS 18001 sekä tuoteturvallisuusjärjestelmä ISO 22 000 (Heinolan Flutingtehdas 2013).

Tehdas koostuu sellutehtaasta, voimalaitoksesta ja kartonkitehtaasta. Lopputuotteen eli aallotuskartongin raaka-aineena käytetään pääasiassa omaa puoliselua ja kaikki tehtaan tarvitsema energia tuotetaan omalla voimalaitoksella. Suurin osa raaka-aineesta tulee tehtaalle kuorimattomana kuitupuuna, joka kuoritaan ja haketetaan kuorimolla. Raaka-aineena käytetään myös CLC-rejektii eli aaltopahvitehtaiden puhdasta leikkuujätettä. Puun kuorinta tehdään märkäkuorintana kuorima-

rummussa ja kuorintaan käytettävä vesi on sellu- ja kartonkitehtaan kuitupitoista prosessivettä. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013b.)

Hakkeesta valmistetaan puolisellua neljällä jatkuvatoimisella putkikeittimellä, joissa keittoliuoksen vaikuttavana kemikaalina toimii natriumsulfiitti. Lisäksi keittoliuos sisältää myös natriumkarbonaattia tai natriumhydroksidia keiton aikana vapautuvien puuhappojen neutraloimiseksi. Heinolan Flutingtehtaalla on käytössä NSSC-prosessi, joka poikkeaa normaalista sulfaattiselluprosessista siten, että keittosaanto on korkea (noin 80 %) ja kemiallisen käsittelyn lisäksi tarvitaan mekaaninen kuidutus. Keittoprosessin jälkeen vielä lähes hakemuodossa oleva massa kuidutetaan, minkä jälkeen se pestään kolmella pesulinjalla. Pesty massa varastoidaan torniin, minkä jälkeen se jauhetaan ja ohjataan kartonkitehtaalalle. Kierrätyskuitumassa valmistetaan erillisellä linjalla. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013b; Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013c.)

Jauhetusta massasta valmistetaan flutingia yhdellä 6 000 mm leveällä kartonkikoneella. Koneesta valmistuneet rullat leikataan pituusleikkurilla asiakkaan tilausten mukaisiksi, minkä jälkeen ne pakataan. (Stora Enso Oyj Heinolan Flutingtehdas 2013b.)

Sellun pesusta syntyy niin sanottua laihamustalipeää, joka pumpataan lauhduttamolle. Siellä laihamustalipeä väkevöidään ja saadaan niin kutsuttua vahvamustalipeää, joka taas pumpataan voimalaitoksen soodakattilaosastolle. Vahvamustalipeän kuiva-ainepitoisuus nostetaan superkonsentraattorilla 74 – 78 %:iin, minkä jälkeen liemi johdetaan soodakattilaan. Kattilassa orgaaninen aines palaa, ja epäorgaaninen aines valuu kattilan pohjalle, josta se otetaan talteen. Talteen otettu epäorgaaninen aines, niin kutsuttu viherlipeä, sisältää paljon kemikaaleja, jotka lipeälaitoksella saadaan muutettua uudelleen käyttökelpoiseen muotoon sellutehtaan keittokemikaaleiksi. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013b.)

Tehtaan oma voimalaitos tuottaa tehtaan prosessien vaatiman lämpöenergian sekä suurimman osan tarvittavasta sähköenergiasta. Lisäksi voimalaitos tuottaa kaukolämpöä Heinolan kaupungille. Lämpö tuotetaan 120 MW:n monipolttoainekattilalla ja 33 MW:n soodakattilalla. Monipolttoainekattilan pääpolttoaineena käytetään turvetta, mutta myös kuorta, hiiltä, raskasta polttoöljyä ja puuta. Lisäksi tehtaan prosesseihin kuuluu Kymenvirrasta saatavan raakaveden käsittely sekä jätevedenkäsittely. (Koivunen 2003b.)

3 METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVEDET

Sellun, paperin ja kartongin valmistukseen käytetään valtavasti vettä. Vedenkäyttöä pyritään kuitenkin vähentämään kierrättämällä vesiä tehokkaasti eri prosesseissa. Sama vesi voi kiertää tehtaalla jopa 15 kertaa prosessissa ennen kuin se puhdistetaan ja palautetaan vesistöön. Jäähdytysvedet ja muut puhtaat vedet kiertävät erillään jätevesistä, sillä niitä ei tarvitse puhdistaa. Sellun ja paperin valmistuksessa syntyvät jätevedet sisältävät esimerkiksi happea kuluttavia yhdisteitä, rehevöitymistä aiheuttavia ravinteita sekä orgaanisiin yhdisteisiin sitoutunutta klooria. (Metsäteollisuus 2013.)

3.1 Metsäteollisuuden ravinnekuormitus

Metsäteollisuuden ravinnekuormitus vesistöihin on laskenut huomattavasti 1990-luvun alusta lähtien. Vuonna 2012 massa- ja paperiteollisuus aiheutti 3,9 % kaikista Suomen fosforipäästöistä ja 3,6 % typpipäästöistä. Typpipäästöt ovat vähentyneet 50 % ja fosforipäästöt jopa 77 % yhtä sellu-, paperi- tai kartonkiteollisuudessa tuotettua tonnia kohden vuodesta 1992. Päästöjen väheneminen johtuu jätevesienpuhdistukseen kohdistuneista investoinneista. Ravinnekuormitusta voidaan myös jatkossa pienentää metsäteollisuudessa optimoimalla toimintaa ja välttämällä häiriötilanteita. (Metsäteollisuus 2013.)

3.2 Sellu- ja paperitehtaiden jätevesien ravinnelähteet

Paperin ja kartongin raaka-aine eli puu sisältää biologisena materiaalina runsaasti proteiineja, jotka taas sisältävät typpi- ja fosforyhdisteitä. Puu ja kuori ovatkin yksi ravinteiden lähteistä jätevesiin. Erityisesti kuorimolla syntyvä jätevesi sisältää paljon ravinteita. (Järvinen & Priha 1991,6; Priha 1998, 6.)

Puun ravinnepitoisuus riippuu monesta tekijästä, esimerkiksi puulajista ja siitä, mikä puun kudoksista on kyseessä. Taulukossa 1 on esitetty eräiden puulajien ravinnepitoisuuksia ja sitä, kuinka paljon ravinteita on kuoressa ja itse puuosassa. Ravinnepitoisuuteen vaikuttavat myös puun ravinteidenottotehokkuus, puun vuosittaisen kierron vaihe sekä puun ikä ja koko. Eniten ravinteita on yleensä puun sisäkuoressa, koska se koostuu pääasiassa elävistä soluista ja siellä kulkevat yh-

teyttämistuotteet puun neulasista tai lehdistä puun muihin osiin. Puun kuoriosassa sisältääkin keskimäärin jopa 39 % puun typestä ja 40 % puun fosforista. (Antikainen, Haapanen & Rekolainen 2004.)

TAULUKKO 1. Puulajien typpi- ja fosforipitoisuudet kuoressa ja puussa (Antikainen ym. 2004)

Puulaji	Kuori (%)	Typpi (%) *		Fosfori (%) *	
		Puu	Kuori	Puu	Kuori
Mäntykuitupuu	11,7	0,06	0,40	0,006	0,060
Kuusikuitupuu	12,8	0,08	0,48	0,010	0,055
Koivukuitupuu	14,1	0,08	0,47	0,010	0,050
Haapa	11,5	0,02	0,94	0,009	0,060

* Kuivapainosta

Myös jotkut prosessikemikaalit, joita käytetään metsäteollisuuden lisä- ja apuaineina aiheuttavat ravinnepestäjä jäteveeten. Esimerkiksi erilaiset paperin täyte- ja pinnoitemateriaalit ja prosessissa tarvittava ammonium ja kelatointiaineet sisältävät ravinteita. Myös jätevesien biologisessa puhdistuksessa joudutaan usein lisäämään ravinteita biologisen hajoamisen tehostamiseksi ja BOD-pitoisuuksien laskemiseksi. Jätevesien ja lietteiden käsittelyssä käytetään myös typpipitoisia polymeereja. (Antikainen ym. 2004.)

3.3 Typpi jätevesissä

Jätevesien typpi on peräisin lähinnä kuorimolta, raakavedestä, valkaisun apuaineista sekä paperin- ja kartonginvalmistuksen lisä- ja apuaineista. Sellu- ja paperitehtaiden prosessiin tuleva typpi poistuu kuitenkin pääasiassa muuten, kuin jäte-

vesien mukana. Esimerkiksi sulfaattisellun valmistuksessa typpi päätyy pääosin mustalipeään ja lauhteisiin ja vapautuu siten polttoprosessissa ilmaan. Lisäksi ne aineet, joilla on vaikutusta tuotteessa, pyritään sitomaan tuotteeseen, eivätkä ne tällöin joudu jätevesiin (Järvinen & Priha 1991, 6; Priha 1998, 6.)

Jätevesissä typpeä esiintyy niin orgaanisissa, kuin epäorgaanisissakin muodoissa. Näitä muotoja ovat molekulaarinen liuennut typpi (N_2), ammonium (NH_4^+), nitraatti (NO_3^-), nitriitti (NO_2^-), lienneet orgaaniset typpiyhdisteet, kuten urea ja peptidit, sekä typpeä sisältävät orgaaniset yhdisteet. (Firsk, Kärmeniemi, Niemi, Pitkänen, Silvo & Vuoristo 1992, 12.)

Typenpoisto jätevesistä perustuu kahteen perusprosessiin: assimilaatioon ja nitrifikaatio-denitrifikaatioprosessiin. Assimilaatiossa mikrobit käyttävät ammoniumtyppeä solujen rakennusaineena. Jos typpeä on jätevedessä enemmän kuin sitä kuluu assimilaatiossa, typpeä on poistettava muilla menetelmillä. Nitrifikaatiossa ammonium hapettuu kaksivaiheisessa prosessissa nitraatiksi. Nitrifikaatio voi tapahtua puhdistusprosessissa spontaanisti ja puhdistamot voivat tyytyä tähän vaiheeseen, sillä nitraatti ei ole vesistöjen kannalta enää kovin haitallinen yhdiste, sillä se ei lisää vesistöjen hapenkulutusta. Denitrifikaatiossa nitraatti taas muuttuu typpikaasuksi eli poistuu jätevedestä kokonaan. (Hynninen 1992, 19; Karttunen 2004, 211.)

Typpipäästöt vesistöihin pyritään minimoimaan, koska niillä on haitallisia vaikutuksia. Kasvit ja mikro-organismit voivat käyttää typpeä ravinteenaan muun muassa nitraatin, nitriitin tai ammoniumin muodossa. Myös jotkut lienneet pienimolekyyliset typpiyhdisteet, kuten urea, vapaat aminohapot ja peptidit, voivat olla käyttökelpoisia leville. Erityisesti merialueilla typpi on kasvua rajoittava tekijä eli minimitekijä, jolloin typpipäästöt aiheuttavat rehevöitymistä. Typpiyhdisteistä ammonium on haitallinen myös siksi, että se on myrkyllistä kaloille ja kuluttaa vesistöistä happea. (Firsk ym. 1992, 21; Karttunen 2004, 545.)

3.4 Fosfori jätevesissä

Fosfori voi esiintyä jätevesissä ortofosfaattina (PO_4^-), polyfosfaattina (P_2O_7) sekä orgaaniseen aineeseen sitoutuneena. Fosfori poistetaan perinteisesti jätevesistä

kemiallisella saostuksella, mutta fosforia voidaan poistaa myös biologisesti. (Karttunen 2001, 211, 215.)

Fosfori esiintyy typen ohella usein vesistöissä rehevöitymistä aiheuttavana minimiravinteena, sillä sitä on varsinkin Suomen sisävesissä luonnostaan niukasti verrattuna muihin ravinteisiin (Järvinen & Priha 1991, 4). Fosforin rehevöittävä vaikutus ei kuitenkaan ole suorassa suhteessa vesistöjen kokonaisfosforin määrään, sillä fosforin käyttökelpoisuus leville riippuu sen kemiallisesta sitoutumistavasta. Osa fosforista, kuten liuennut ortofosfaatti, on leville suoraan käyttökelpoista, osa taas muuttuu vasta vesistössä käyttökelpoiseen muotoon ja osa pysyy vesistössä käyttökelvottomassa muodossa, kuten sedimentteihin sitoutuneena. Kuitenkin myös sedimenttiin sitoutunut fosfori voi liueta veteen hapettomissa olosuhteissa aiheuttaen sisäistä kuormitusta. (Firsck ym. 1992, 12; Priha 1993, 4.)

3.5 Ravinteiden optimointi metsäteollisuuden jäteveden puhdistuksessa

Yleisin käytössä oleva puhdistusmenetelmä metsäteollisuuden jätevesille on biologinen puhdistus, kuten esimerkiksi aktiivilieteprosessi. Biologisessa puhdistuksessa mikro-organismit muuttavat jätevedessä olevat kolloidit ja liuenneessa muodossa olevan orgaanisen aineen solumassaksi eli lietteenä. Toimiakseen optimaalisesti mikro-organismit tarvitsevat sopivan lämpötilan ja pH:n, tarpeeksi happea sekä ravinteita. Typpi ja fosfori kuuluvat mikro-organismien tarvitsemiin epäorgaanisiin pääravinteisiin. Yhdyskuntajätevedessä on yleensä jopa liikaa fosforia ja typpeä suhteessa hiilen määrään orgaanisen aineen poiston kannalta. Bakteerimassaan sitoutumaton osa ravinteista kulkeutuu vesistöön, ellei tehdä lisätoimenpiteitä. Teollisuuden jätevedet voivat olla ravinnesuhteeltaan epäedullisia, ja ravinteita joudutaan tällöin jopa lisäämään prosessiin. (Karttunen 2004, 169.)

Sellu- ja paperitehtaiden jätevedet eivät sisällä yleensä riittävästi ravinteita biologisen puhdistuksen kannalta, joten prosessiin joudutaan lisäämään ravinteita. Tällöin tulevan jäteveden ravinteiden määrän vähentämisellä ei pystytä vaikuttamaan ravinnepäästöihin. Typpeä lisätään yleensä urean muodossa ja fosforia fosforihappona (Antikainen ym. 2004). Ravinteita pyritään lisäämään vain sen verran kuin biologinen kasvu minimissään edellyttää eli siten, että kaikki ravinteet sitoutuivat biomassaan (Priha 1998, 6).

4 HEINOLAN FLUTINGTEHTAAN JÄTEVEDET, NIIDEN PUHDISTUS JA TARKKAILU

4.1 Tehtaan jätevedet

Tehtaan eri toiminnoista syntyy paljon erilaisia jätevesiä ja niiden käsittely eroaa toisistaan. Jätevesiä pyritään myös kierrättämään eri prosesseissa mahdollisimman paljon. Sellu- ja kartonkitehtaalla syntyy sekä likaisia, kuitupitoisia jätevesiä että puhtaita ja vähäkuituisia jätevesiä, jotka erotetaan toisistaan. Kuitupitoiset jätevedet johdetaan kuorimolle, jossa vettä hyödynnetään puun märkäkuorinnassa. Kuorinnan jälkeen vedet ohjataan jätevedenpuhdistamolle tasausaltaan kautta esiselkeytykseen. Kuori- ja kuitupitoisten jätevesien määrä on 500 - 1000 m³/d. Puhtaat tai lähes puhtaat jäähdytys- ja tiivistevetä johdetaan puhdasvesikanaalia pitkin suoraan vesistöön. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013b.)

Haihduuttamalla syntyy runsaasti BOD- ja COD-kuormaa sisältävää sekundääri-laadetta, joka johdetaan suoraan biologisen puhdistuksen ensimmäiseen vaiheeseen eli MBP-prosessiin. Suoraan ilmastusaltaaseen ilman esikäsittelyä johdetaan lipeä- ja voimalaitoksen runsaasti COD-kuormaa sisältävät keräilyvedet, lietteenkäsittelyn suodos- ja pesuvedet, saniteettivedet sekä kaatopaikkavedet. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013b.)

Suoraan vesistöön johdetaan haihduttamon, recoverylaitoksen ja voimalaitoksen alueen vesiä, joista suurin osa on tiiviste- ja jäähdytysvesiä. Vedet johdetaan purkuvesistöön lipeä- ja voimalaitoksen yhteiskanaalia pitkin. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013b.)

4.2 Tehtaan jätevedenpuhdistuslaitos

Heinolan Flutingtehtaalla käytetään mekaanisia, kemiallisia ja biologisia jätevedenpuhdistusmenetelmiä. Flutingtehtaan jätevesienkäsittelyn kolme päävaihetta ovat mekaaninen selkeytys, kaksivaiheinen biologinen puhdistus sekä tertiääri-flotaatiolaitos. Osa tehtaan prosesseissa käytetyistä vesistä johdetaan lisäksi puhdistuksen sijaan suoraan vesistöön, kuten edellä on kuvattu.

Jätevedenpuhdistuksen ensimmäinen vaihe on etuselkeytys, jonne kuorimolta tuleva kiintoainepitoinen vesi johdetaan. Etuselkeyttimessä kuori- ja kuitupitoinen kiintoaine laskeutetaan pohjalle tarvittaessa kemiallisella flokkauksella eli polymeerin avulla. Etuselkeyttimen kirkaste johdetaan liuotus- ja tasaussäiliöiden kautta biologisen puhdistuksen ensimmäiseen vaiheeseen eli MBP-laitokseen. Ennen tasaussäiliötä jäteveten lisätään ravinteita fosforihappona ja ureana, sekä jäteveden pH säädetään lipeän avulla sopivaksi. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013c.)

MBP-laitos on esikäsitteilylaitos aktiivilietelaitoksella puhdistettavia jätevesiä varten. MBP-reaktori on tällä hetkellä muutettu selektoriksi, eli sinne syötetään aktiivilietettä. Reaktorissa bakteerit hajottavat helposti hajoavia yhdisteitä (esimerkiksi etikkahappoa), jolloin aktiivilietelaitoksen kapasiteetti kasvaa ja myös rihmamaisien bakteerien kasvu vähenee. (Hämäläinen 2013.)

Ennen aktiivilietelaitosta jäteveten lisätään vielä fosforia fosforihappona. Aktiivilietelaitoksen ilmastusaltaassa tapahtuu varsinainen biologinen puhdistus. Jäteveden viipymä ilmastusaltaassa on noin neljästä viiteen vuorokautta. Aktiivilietelaitokselta vesi johdetaan jälkiselkeyttimeen, jossa bioliete ja muu jäljelle jäänyt kiintoaine laskeutetaan. Biolietteestä suurin osa palautetaan takaisin ilmastusaltaaseen. Jälkiselkeyttimen kirkaste johdetaan joko suoraan vesistöön tai puhdistusprosessin viimeiseen vaiheeseen eli tertiääriflotaatioon. Aktiivilietelaitoksen vieressä on myös varoallas, jonne jätevesiä voidaan johtaa kuormitusvaihteluiden tasaamiseksi. (Hämäläinen 2008; Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013c.)

Tertiääriflotaatiolaitos on rakennettu tehtaalle biologisessa puhdistuksessa ilmenneiden häiriöiden takia. Ongelmana on veteen syntyvä rihmamainen bakteerikanta, joka ei laskeudu muun lietteen mukana jälkiselkeyttimessä. Ennen tertiääriflotaatiolaitosta jäteveden pH säädetään rikkihapolla ja siihen lisätään AVR-liuosta ja polymeeria. Syntynyt flokki nostetaan pintaan paineilman avulla ja kaavitaan pois. Flotaatiolaitoksen kirkaste johdetaan vesistöön. (Koivunen 2003a.; Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013c.)

4.3 Ympäristöluvan mukaiset päästörajat

Heinolan Flutingtehtaan tulee ympäristöluvan (Dnro ESAVI/72/04.08/2013) mukaisesti tarkkailla jätevesien ja muiden tehdasalueelta vesistöön johdettujen vesien muodostumista, määrää, laatua ja vesistökuormitusta. Lisäksi tehtaan tulee tarkkailla puhdistuslaitteiden toimintaa ja tehoa. Tehtaan tulee myös noudattaa ympäristöluvan (Dnro ESAVI/72/04.08/2013, kiintoaine ISY-2009-Y-136) mukaisia jätevesien päästörajoituksia, jotka näkyvät taulukossa 2. Kuormitusarvoihin tulee päästä myös mahdolliset ohijuoksutukset, ylivuodot ja häiriötilanteet mukaan lukien. Jätevesiä koskevat määräykset perustuvat ympäristönsuojelulain (4.2.2000/86) momenttiin 43, jossa käsitellään lupamääräyksiä pilaantumisen ehkäisemiseksi. Kemiaaliselle hapenkulutukselle (COD_{Cr}) on annettu vuorokausiarvo häiriötilanteiden havaitsemista varten ja kiintoaine määritetään kolmen kuukauden liukuvana keskiarvona. Typpipäästöjen tavoitearvo tarkoittaa sitä, että typpipäästöjen tulee olla mahdollisimman pienet. (Etelä-Suomen aluehallintovirasto 2013.)

TAULUKKO 2. Ympäristöluvan mukaiset puhdistusvaatimukset Heinolan Flutingtehtaalla (Etelä-Suomen aluehallintovirasto 2013)

Parametri	Vuorokausiarvo	Kuukausikeskiarvo	Vuosikeskiarvo
BOD^7 kg O_2 /d		1 000	800
COD_{Cr} kg O_2 /d	15 000	5 000	4 000
Fosfori kg/d		9	8
Typpi kg/d		110*	90*
Kiintoaine kg/d		1 000**	650**

* Tavoitearvo.

**Liukuva keskiarvo (3 kk).

4.4 Jätevesitarkkailu

Heinolan Flutingtehtaan jätevesipäästöjä, puhdistamon toimintaa ja jätevesien vaikutuksia tarkkaillaan 31.5.2010 päivitetyn tarkkailuohjelman mukaisesti (Etelä-Suomen aluehallintovirasto 2013). Jätevedenpuhdistusprosessin käytöntarkkai-

lu tapahtuu jatkuvatoimisilla mittareilla, kenttämittauksilla ja laboratorioanalyysillä. Puhdistamolle tulevaa kuormitusta ja sen vaihtelua tarkkaillaan seuraamalla osajakeiden virtaamia ja niiden kuormittavien suureiden pitoisuuksia. Jatkuvatoimisilla mittareilla mitataan muun muassa virtausmääriä, pH:ta sekä lämpötilaa prosessin eri vaiheissa sekä ilmastusaltaan nitraattia, fosfaattia, happea sekä redox-potentiaalia. Kenttämittauksilla seurataan jatkuvatoimisten pitoisuusmittareiden toimivuutta ja tulosten oikeellisuutta sekä suoritetaan muita pikamäärytyksiä. Puhdistusprosessin käytöntarkkailuun liittyen tehdään myös monenlaisia laboratorioanalyysjä prosessin eri vaiheista. Määrytyksiä ovat pH, sähkönjohtavuus, COD_{cr}, BOD₇, kiintoaine, liukoinen fosfori, kokonaisfosfori, fosfaattifosfori, liukoinen typpi, kokonaistyppi, ammoniumtyppi, lietteiden kuiva-aine, kokonaisrikki ja natrium. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013c.)

Tehtaan jätevesipäästöjä eli toisin sanoen viranomaisten asettamia päästörajoja tarkkaillaan tekemällä säännöllisesti laboratorioanalyysjä vesistöön johdettavista vesistä, eli yhteiskanaalin, puhdasvesikanaalin ja puhdistamolta lähtevän veden näytteistä. Puhdistamolta lähtevä vesi tarkoittaa yleensä tertiääriflotaatiolaitoksen kirkastetta. Vesistöön johdettaville vesille tehtävät määrytykset ovat pH, kiintoaine, COD_{cr}, BOD₇, kokonaisfosfori ja kokonaistyppi. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013c.)

Jätevesien vaikutusta vesistöön ja veden laatuun tarkkaillaan yhteistarkkailuna Heinolan Flutingtehtaan, Heinolan kaupungin ja Suomen Kuitulevy Oy:n kesken. Tarkkailu tehdään Hämeen ympäristökeskuksen hyväksymän tarkkailuohjelman mukaisesti ja käytännön vesistötutkimukset suorittaa Kemijoen vesi ja ympäristö ry. Veden laatua tarkkaillaan fysikaalis-kemiallisella seurannalla, virtahavaintopaikkaseurannalla, kasviplanktonin klorofylli a -mittausten avulla tehtävällä rehevöitymis seurannalla, perifytonlevästötutkimuksella sekä pohjaeläintutkimuksella. (Etelä-Suomen Aluehallintovirasto 2013.)

5 HEINOLAN FLUTINGTEHTAAN NYKYISET RAVINNEMÄÄRITYKSET

Tällä hetkellä Stora Enson Heinolan Flutingtehtaalla tehdään seuraavia ravinnemäärittämiä: kokonaistyyppi, kokonaisfosfori, fosfaattifosfori ja ammoniumtyppi. Kyseisiä määrittämiä tehdään vesistöön päätyvän veden viranomaistarkkailua varten sekä jätevedenpuhdistusprosessin toiminnan valvomista varten. Fosfaattifosfori ei ole mukana menetelmävertailussa, joten menetelmää ei käsitellä sen tarkemmin.

5.1 Kokonaisfosfori

Heinolan Flutingtehtaalla tehdään tällä hetkellä kokonaisfosforimäärittästä soveltaen SFS-EN ISO 6878 -standardia. Menetelmässä epäorgaaniset fosfaattikompleksiyhdisteet ja orgaanisesti sitoutunut fosfori muutetaan ortofosfaatiksi peroksidisulfaattihajotuksella happamissa olosuhteissa paineen alaisena. Syntynyt ortofosfaatti muodostaa molybdaatin ja kolmiarvoisen antimonin kanssa antimoni-12-fosforimolybdeenihappoa liuoksessa, jossa on rikkihappoa noin 0,2 mol/l. Askorbiinilla pelkistetään syntynyt happo siniseksi kolloidiseksi kompleksiyhdisteeksi, jonka absorbanssi mitataan spektrofotometrillä 880 nm:n tai 700 nm:n aallonpituudella. Mitattu absorbanssi on verrannollinen näytteen ortofosfaattipitoisuuteen. Pienin määritettävissä oleva pitoisuus menetelmällä on noin 5 µg P/l. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2012.)

Työ aloitetaan suodattamalla liukoiset näytteet suodatinpaperin läpi ja kestäväimällä näytteet rikkihapolla. Liukoinen näyte tarkoittaa näytettä, josta on suodatettu kiintoaine pois. Näin saadaan määritettyä vain kiintoaineeseen sitoutumaton fosfori. Seuraavaksi laimennetaan näytteet 100 ml:n mittapulloihin, jos fosforia oletetaan olevan näytteessä enemmän kuin 800 µg/l. Jokaisesta näytteestä tehdään kaksi eri laimennosta. Näytettä tai sen laimennosta pipetoidaan kutakin 40 ml kahteen autoklavointipulloon, joista toinen on varsinainen näyte ja toinen sokeanäyte. Lisäksi pipetoidaan kahteen pulloon nollanäytteeksi ionivaihdettua vettä, standardiksi fosfaatin perusliuosta sekä fosfaatin perusliuoksen tarkistamiseksi fosfaattikontrolliliuosta. Kaikkiin pulloihin lisätään 4,0 ml peroksidisulfaattia, jonka jäl-

keen näytteitä sekoitetaan ja autoklavoidaan 30 minuuttia 200 kPa:n paineessa. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2012.)

Jos jäähdettyihin näytteisiin on muodostunut sakkaa, ne suodatetaan keskikovan suodatinpaperin läpi. Seuraava vaihe on näytteiden värjäys. Nolla-, standardi- ja kontrollinäytteisiin sekä toiseen näytepulloon lisätään 1,0 ml askorbiiniliuosta ja sekoitetaan, minkä jälkeen odotetaan puoli minuuttia ja lisätään 2,0 ml molybdaattireagenssia ja sekoitetaan uudelleen. Sokeanäytteisiin lisätään 3,0 ml sameuden ja värin korjausreagenssia. Näytteiden absorbanssit mitataan spektrofotometrillä 10 - 30 minuutin päästä viimeisen reagenssin lisäyksestä. Mittaus tapahtuu Shimadzu UV-1800 -laitteella 700 nm:n aallonpituudella 50 mm:n läpivirtauskyvetissä, jossa toimii vesi referenssinä. Määrittämiseen käytetyt astiat pestään astianpesukoneessa ja pipetit pipettipesurissa. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2012.)

5.2 Kokonaistyyppi

Kokonaistyyppiä määritetään tehtaalla soveltaen standardia SFS 5505. Käytössä on modifioitu Kjeldahl-menetelmä, joka soveltuu jätevesien epäorgaanisen ja orgaanisen typen summan määrittämiseen. Menetelmä soveltuu standardin mukaan näytteille, jotka sisältävät typpeä vähintään 1 mg/l. Suurin pitoisuus, joka voidaan määrittää laimentamatta, on 30 mg/l. Menetelmässä on määritelty typen tarkoittavan ammoniakkin, ammoniumin, nitraatin, nitriitin sekä orgaanisesti sitoutuneen typen summaa. (SFS 5505.)

Menetelmän periaatteena on, että näytteessä oleva nitraatti ja nitriitti pelkistetään Devardan seoksella, joka sisältää alumiinia, kuparia ja sinkkiä. Rikkihappopoltolla taas hajotetaan orgaaninen aine kuparikatalysaattorin läsnä ollessa. Poltossa muodostuneesta ammoniumsulfaatista vapautetaan ammoniakki lisäämällä natriumhydroksidia, minkä jälkeen ammoniakki tislataan boorihappoliuokseen. Lopuksi ammonium määritetään tisleestä titraamalla. (SFS 5505.)

Työ aloitetaan mittaamalla ensin polttoputkiin näytettä tietty määrä, jonka jälkeen lisätään tarvittaessa ionivaihdettua vettä niin, että näytteen kokonaistilavuudeksi tulee noin 50 ml. Pipetoitava näytemäärä riippuu näytteen oletetusta tyyppipitoisuudesta. Liukoista typpeä määritettäessä näyte esikäsitellään suodattamalla. Kus-

takin näytteestä tehdään rinnakkaisnäytteet, jotka voidaan tehdä eri laimennoksista. Jokaisen polton yhteydessä tehdään myös vähintään yksi nollanäyte ionivaihdetusta vedestä sekä vähintään yksi standardinäyte glysiinin työliuoksesta työn suorituksen ja reagenssien tarkastamiseksi. (Riikonen 2011.)

Polttoputkiin lisätään 2 ml väkevää rikkihappoa, 50 - 100 mg Devardan seosta ja Kjeltabs Cx Gerhardt -katalyyttitabletti. Tämän jälkeen putkien tulee antaa seistä vähintään 10 minuuttia, minkä jälkeen voidaan aloittaa poltto Gerhardt Kjeldat-herm 8 S -laitteella. Ensin näytettä haihdutetaan 30 minuuttia 300 °C:ssa, minkä jälkeen nostetaan lämpötila 370 °C:seen. 30 minuutin jälkeen putkien reunoille syntynyt karsta huuhdellaan vedellä ja jatketaan polttoa vielä noin 30 minuuttia, kunnes näytteet ovat vihertäviä. Näytteiden märkäpoltto kestää siis yhteensä noin 1,5 tuntia. Polttolaitteeseen mahtuu kerrallaan 8 polttoputkea. (Riikonen 2011; Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013d.)

Kun polttoputket ovat jäähtyneet, voidaan niihin lisätä kuhunkin 2 ml ionivaihdetua vettä (Riikonen 2011). Näytteiden tislaukset, titraukset ja tulosten määrittäminen tapahtuu Kjeltac 2300 -tyypianalysaattorilla. Ennen näytteiden määrittämistä tyypianalysaattori suorittaa oman tarkistusohjelman, jonka jälkeen lisätään titrausastiaan vastaanottoliuosta manuaalisesti sekä poistetaan ilmakuplat byretistä ja letkuista. Tämän jälkeen voidaan aloittaa tyypianalysaattorin lämmitys tyhjällä tislauksputkella. Lämmitysanalyysia tehdään 5 kappaletta. Ennen varsinaisia näytteitä analysoidaan vielä laitteen oma nollanäyte sekä ammoniumkloridiliuos, jolla tarkastetaan tislauksen toimivuus. Näytteiden mittauksen jälkeen suoritetaan vielä laitteen puhdistus erillisellä puhdistusohjelmalla sekä höyrytyksellä. (Pouttu 2007.)

5.3 Ammoniumtyppi

Ammoniumtyyppiä määritetään soveltaen standardia SFS 5505 eli samaa standardia kuin kokonaistyyppimäärityksessä. Erona on se, että ammoniumtyypimääritys aloitetaan suoraan tislauksesta, jolloin näytteestä saadaan määritettyä pelkän ammoniumtyypin pitoisuus. Määrityksen periaatteena on siis että näytteessä oleva ammoniumiin sitoutunut typpi vapautetaan ensin ammoniakkina lisäämällä natriumhydroksidia. Seuraavaksi ammoniakki tislataan booriliuokseen ja sitten ammonium määritetään tisleestä titraamalla rikkihapon avulla. Pienin määritettävissä

oleva pitoisuus on noin 1 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013a.) Käytännössä analyysi suoritetaan mittaamalla näytteet polttoputkiin, minkä jälkeen näytteet analysoidaan typpianalysaattorilla, kuten kokonaistypen määrityksessä.

6 PIKAMENETELMÄT

Menetelmävertailussa vertailtiin kahden eri valmistajan valmisputkimenetelmiä laboratorion kokonaisfosfori-, kokonaistyyppi- ja ammoniumtyppimääritysmenetelmiin. Käytetyt valmisputkimenetelmät olivat Hach Langen ja Macherey-Nagelin valmistamia.

6.1 Kokonaisfosforipikamenetelmien periaate

Hach Langen ja Macherey-Nagelin valmisputkimenetelmissä kokonaisfosforin määrittäminen perustuu samoihin kemiallisiin reaktioihin kuin laboratorion käyttämä menetelmä. Macherey-Nagelin menetelmä pohjautuu standardiin DIN EN ISO 6878-D11 ja Hach Langen menetelmä standardeihin ISO 6878-1-1986 ja DIN 38405 D11-4. (Hach Lange 2014e). Valmisputkimenetelmät eivät ole kuitenkaan suoraan standardin mukaisia menetelmiä. Kummankin valmistajan menetelmissä fosfaatti-ionit reagoivat molybdaatin ja antimoni-ionien kanssa happamissa olosuhteissa muodostaen antimonifosforimolybdaattiyhdisteen, joka muutetaan askorbiinihapon avulla siniseksi yhdisteeksi. Menetelmällä voidaan määrittää sekä kokonaisfosforia että ortofosfaattia. Kokonaisfosforin määrittämiseksi näyte tulee hapettaa happamissa olosuhteissa lämpötilassa 100 - 120 °C, jotta polyfosfaatit ja orgaaniseen aineeseen sitoutunut fosfori saadaan muutettua määritettävään muotoon. (Macherey-Nagel 2013.)

6.1.1 Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestit

Macherey-Nagelilta oli menetelmävertailussa käytössä kolmen eri määrittämisalueen valmisputkitekstejä. Valmistajan kokonaisfosforitestissä NANOCOLOR® ortho and total Phosphate 50, jonka määrittämisalue on 10,0 - 50,0 mg/l P, menetelmän periaate eroaa muista kokonaisfosforiteksteistä. Menetelmässä määritetään fotometrisesti keltaista fosfaattimolybdaattivanadaattiyhdistettä, eikä molybdeenin sinistä, kuten muissa valmisputkiteksteissä. (Macherey-Nagel 2014h.) Pienempien määrittämisalueiden testit olivat NANOCOLOR® ortho and total Phosphate 1 (kuva 1) ja 15, joiden määrittämisalueet ovat 0,01 - 1,50 mg/l P ja 0,30 - 15,00 mg/l P.



KUVA 1. Macherey-Nagelin NANOCOLOR® ortho and total Phosphate 1 -testi (Macherey-Nagel 2014g)

Kokonaisfosforimäärityksen työvaiheet suoritetaan valmisputkipakkausten työohjeiden mukaisesti (liitteet 10, 11 ja 12). Pienimpien pitoisuuksien putkitestit suoritetaan pipetoimalla aluksi näytettä testiputkeen ohjeen mukainen määrä, minkä jälkeen lisätään reagenssi R2 ja sekoitetaan. Poltto voidaan suorittaa polttohauhteessa kahdella eri poltto-ohjelmalla: joko 120 °C:ssa 30 minuutin ajan tai 100 °C:ssa 60 minuutin ajan. Polton jälkeen annetaan putkien jäähtyä huoneenlämpöiseksi, lisätään reagenssi R3 ja pipetoidaan reagenssia R4 200 µl. Sekoituksen jälkeen putken pinta pyyhitään ja odotetaan 10 minuuttia ennen mittausta spektrofotometrillä. Testiputken ja eri reagenssien käyttöturvallisuustiedotteen mukaiset ainesosat näkyvät taulukossa 3 NANOCOLOR® ortho and total Phosphate 1 ja 15 -testien osalta.

TAULUKKO 3. NANOCOLOR® ortho and total Phosphate 1 ja 15 -testien reagenssien sisältö (Macherey-Nagel 2014e; Macherey-Nagel 2014f)

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio
Total Phosphate -testiputki	riikkihappo (5 - 15 % testi 1 ja 5 % testi 15)
R2	natriumperoksisulfaatti (20 - 100 %)
R3	l-askorbiinihappo (90 - 100 %)
R4	ammoniumheptamolybdaatti (1 - 5 %) riikkihappo (5 - 15 %)

6.1.2 Hach Langen kokonaisfosforitestit

Menetelmävertailussa käytettiin Hach Langelta kolmen eri määrittäsalueen kyvetitestejä. Testit olivat LCK349, LCK348 ja LCK350, ja niiden määrittäsalueet olivat kokonaisfosforin osalta 0,05 - 1,5 mg/l, 0,5 - 5,0 mg/l ja 2,0 - 20,0 mg/l.

Hach Langen kokonaisfosforikyvetit testit suoritetaan työohjeiden (liitteet 4, 5 ja 6) mukaisesti. Työ aloitetaan irrottamalla näytekyvetin korkissa oleva foliokansi, minkä jälkeen työohjeen mukainen määrä näytettä pipetoidaan kyvetiin. Korkit asetetaan paikoilleen siten, että korkissa oleva DosiCapZip-reagenssi jää sisäpuolelle. Kyvettejä ravistetaan, jotta korkin reagenssi pääsee liukenemaan. Poltto voidaan suorittaa joko 100 °C:ssa tunnin ajan tai HT-pikapoltto-ohjelmalla 15 minuutin ajan. Polton loputtua näytteet ravistellaan kevyesti ja jäähdytetään, minkä jälkeen pipetoidaan reagenssia B ohjeen mukainen määrä. Seuraavaksi kyvetteihin vaihdetaan DosiCap C, eli korkki, jonka sisällä on viimeinen reagenssi. Näytteet sekoitetaan ja kymmenen minuutin reaktioajan jälkeen kyveti pyyhitään puhtaaksi ja mitataan spektrofotometrillä. Kyvettipakkausten eri reagenssien käyttöturvalisustiedotteen mukaiset ainesosat ja niiden pitoisuudet ovat näkyvillä taulukossa 4.

TALUKKO 4. Kokonaisfosforitestien LCK349, LCK348 ja LCK350 eri reagenssien ainesosat (Hach Lange 2013a; Hach Lange 2013b; Hach Lange 2013c)

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio
Näytekyveti	vesi (>85 %) riikkihappo (11 %)
DosiCapZip	natriumperoksidisulfaatti (>70 %) natriummetaboraatti (>20 %)
B	vesi (>80 %) riikkihappo (16 %) ammoniumheptamolybdaatti tetrahydraatti (<2 %) sulfamiinihappo (<1 %) kaliumantimoni-(III)-oksiditatraatti hemihydraatti (<1 %)
DosiCap C	askorbiinihappo (>50 %) natriummetaboraatti (<25 %) dekstraani (<15 %)

6.2 Kokonaistyyppikamenetelmien periaate

Machery-Nagelin sekä Hach Langen kokonaistyyppimääritysmenetelmät perustuvat standardiin DIN EN ISO 11 905-1 (Hach Lange 2014j). Valmisputkimenetelmät eivät kuitenkaan ole suoraan standardin mukaisia. Määrityksen periaatteena on, että kaikki epäorgaaniset ja orgaaniset typpiyhdisteet hapetetaan happamassa liuoksessa. Happamissa olosuhteissa nitraatti-ionit reagoivat 2,6-dimetyylifenolin kanssa muuttuen 4-nitro-dimetyylifenoliksi, joka voidaan määrittää spektrofotometrisesti. (Macherey-Nagel 2013.)

6.2.1 Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestit

Macherey-Nagelilta käytössä oli kahden eri määritysalueen valmisputkia:

NANOCOLOR[®] total Nitrogen TN_b 22 -putkia, joiden määritysalue on 0,5 - 22,0 mg/l N ja NANOCOLOR[®] total Nitrogen TN_b 220 -putkia, joissa määritysalue on 5 - 220 mg/l N.

Määritykset tehdään testipakkausten työohjeiden mukaisesti (liitteet 8 ja 9). Ensin ohjeen mukainen määrä näytettä pipetoidaan reaktioputkeen, minkä jälkeen siihen lisätään yksi mitallinen NanOx N -hajotusreagenssia ja ravistetaan. Poltto voidaan suorittaa 120 °C:ssa 30 minuutin ajan tai 100 °C:ssa tunnin ajan. Reaktioputkien jäähtyttyä putkiin lisätään yksi mitallinen NanOx N -korvausreagenssia ja ravistetaan. Varsinaiseen testiputkeen pipetoidaan 0,5 ml saatua liuosta sekä 0,5 ml reagenssia R2. Sekoituksen jälkeen putken pinta pyyhitään ja odotetaan 10 minuuttia ennen spektrofotometrillä mittausta. Reagenssien ainesosat ja niiden suuntaantavat pitoisuudet löytyvät taulukosta 5.

TAULUKKO 5. NANOCOLOR® total Nitrogen TN_b 22 ja 220 -putkien reagenssien sisältö (Macherey-Nagel 2014c; Macherey-Nagel 2014d)

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio
Reaktioputki	vesi, vain testi 220:ssa (90 - 100 %)
NanOx - hajotusreagenssi	natriumdisulfiitti (25 - 100 %) alkalihydroksidi, kiinteä (5 - 55 %)
NanOx - korvausreagenssi	natriumkarbonaatti (20 - 200 %) kaliumperoksisulfaatti (20 - 200 %)
R2	2,6-dimetyylifenoli (< 1 %) 2-propanoli, isopropanoli (20 - 50 %)
Total Nitrogen - testiputki	fosforihappo (25 - 50 %) rikkihappo (51 - 80 %)

6.2.2 Hach Langen kokonaistyyppitestit

Hach Langelta menetelmävertailussa oli käytössä kolmen eri määrittäsalueen kyvettitestejä. Pienimmän pitoisuuden testi oli LCK138 (kuva 2), jonka määrittäsalue oli kokonaistypen osalta 1 - 16 mg/l. LCK238:n määrittäsalue oli 5 - 40 mg/l ja LCK 338:n 20 - 100 mg/l.



KUVA 2. Hach Langen LCK138 -kokonaistyyppitesti (Hach Lange 2014b)

Hach Langen kokonaistyyppimääritys aloitetaan pipetoimalla työohjeen (liitteet 1, 2 ja 3) mukainen määrä näytettä polttoputkeen, minkä jälkeen lisätään nopeassa tahdissa reagenssit A ja B. Reagenssien tarkemmat sisällöt näkyvät taulukosta 6. Korkki suljetaan tiukasti ja näytettä sekoittamatta aloitetaan poltto. Poltto voidaan suorittaa HT15-pikaohjelmalla tai tunnin polttoajalla 100 °C:ssa. Polton jälkeen ja polttoputkien jäähtyttyä lisätään reagenssi C. Putkia sekoitetaan, kunnes reagenssitabletti on kokonaan liuennut. Seuraavaksi liuosta pipetoidaan ohjeen mukainen määrä kyvettitestiputkeen ja lisätään 200 µl reagenssia D. Näyte sekoitetaan, minkä jälkeen odotetaan 10 minuuttia, pyyhitään kyvetin pinta ja mitataan spektrofotometrillä.

TAULUKKO 6. Kokonaistyyppitestien LCK138, LCK238 ja LCK338 reagenssit ja niiden ainesosat (Hach Lange 2014f; Hach Lange 2014g, Hach Lange 2014i)

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio
Näytekyvetti	fosforihappo (55 - 60 %) (LCK338:ssa 60 %) rikkihappo (30 - 35 %) (LCK338:ssa 33 %) vesi (5 - 10 %)(LCK338:ssa 7 %)
A	vesi (>98 %) natriumhydroksidi (<2 %)
B	dikaliumperoksodisulfaatti, kaliumpersulfaatti (65 %) natriummetaboraatti, dinatriummetaboraatti, vedetön (20 %) boorihapon dinatriumsuola (15 - 20 %)
MicroCap C	natriumsulfiitti (> 70 %) natriumnatsidi (< 0,7 %)
D	vesi (>75 %) propan-2-oli, isopropyylialkoholi, isopropanoli (20 %) 2,6-ksylenoli (<1 %) isopentyyliasetaatti (<1 %)

6.3 Ammoniumtyypipikamenetelmien periaate

Ammoniumin määrittäminen tapahtuu molempien valmistajien putkimenetelmissä saman periaatteen mukaisesti ja määrittämisessä sovelletaan standardeja ISO 7150-1 ja DIN 38406 E5-1 (Hach Lange 2014k). Määrittämisessä ammoniumionit reagoivat hypokloriitin ja salisylaatin kanssa pH:n ollessa 12,6 ja natriumnitroprussidin toi-

miessa katalyyttina. Reaktiossa ammonium muuttuu indofenolin siniseksi, joka voidaan määrittää spektrofotometrillä. (Macherey-Nagel 2013.)

6.3.1 Macherey-Nagelin ammoniumtyypitesti

Macherey-Nagelilta ammoniumtypen määrittämiseen käytettiin testiä NANOCOLOR® Ammonium 3, jonka määrittämisalue on 0,04 - 2,30 mg/l NH₄-N. Testi suoritetaan työohjeen (liite 13) mukaisesti. Näytettä pipetoidaan 4 ml putkeen, minkä jälkeen lisätään reagenssi R2. Sekoituksen jälkeen odotetaan 15 minuuttia, pyyhitään putken pinta ja mitataan spektrofotometrillä. Näyteputken ja reagenssi R2 ainesosat ovat näkyvillä taulukossa 7.

TAULUKKO 7. NANOCOLOR® Ammonium 3 -testin ainesosat (Macherey-Nagel 2014b)

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio
Näyteputki	sitraatti-puskuriliuos (1 - 10 %)
R2	natriumnitroprussidi (5 - 33 %) dikloori-s-triatsiinionijohdannainen, natrium suola (1 - 10 %)

6.3.2 Hach Langen ammoniumtyypitesti

Ammoniumin määrittämisessä käytettiin Hach Langelta testiä LCK304, jonka määrittämisalue on 0,015 - 2,0 mg/l NH₄-N. Työ suoritettiin työohjeen mukaisesti (liite 7). Ensin kyvettitestin korkista poistetaan foliokansi ja näytettä pipetoidaan kyvetiin 5 ml. Korkki laitetaan kiinni ja sekoitetaan, minkä jälkeen odotetaan 15 minuuttia ennen mittausta spektrofotometrillä. Kyvettitestin ja kannen reagenssin sisältämät ainesosat ovat taulukossa 8.

TAULUKKO 8. Ammoniumtestin LCK304 reagenssien ainesosat (Hach Lange 2014h)

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio
Näytekyvetti	vesi (>80 %) natriumsalisylaatti (<10 %) natriumhydroksidi (<1,5 %)
DosiCapZip	d(-)-mannitoli (76 %) natriumdikloori-isosyanuraatti, dihydraatti, trikloseeninatrium dihydraatti (12 %) natriumnitroprussidi dihydraatti (12 %)

7 MENETELMÄVERTAILU

Menetelmävertailu suoritettiin Macherey-Nagelin ja Hach Langen valmisputki-menetelmien ja Heinolan Flutingtehtaan laboratoriossa tällä hetkellä käytössä olevien menetelmien välillä. Tarkoituksena oli selvittää, voitaisiinko valmisputkimenetelmillä mahdollisesti korvata laboratorion nykyisiä menetelmiä. Menetelmävertailussa keskityttiin erityisesti tutkimaan valmisputkimenetelmien oikeellisuutta. Myös menetelmien toistotarkkuuteen, nopeuteen ja työturvallisuuteen kiinnitettiin huomiota.

7.1 Oikeellisuus

Menetelmän oikeellisuudella tarkoitetaan menetelmällä mitatun arvon ja “oikean” arvon yhteensopivuutta. Oikeana arvona voidaan pitää esimerkiksi tuloksia, jotka on saatu määrittämällä sertifioituja referenssimateriaaleja, tai tuloksia, jotka on saatu toisella tarkasti tunnetulla menetelmällä. Menetelmien oikeellisuutta voidaan tutkia myös laboratorioden välisillä pätevyyskokeilla, joissa oikea arvo on kaikkien laboratorioden tuloksista saatu keskiarvo, josta on poistettu suuresti poikkeavat tulokset. Menetelmän hyvä oikeellisuus kuvaa sitä, että menetelmällä ei ole systemaattista virhettä. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 95; Lehtonen 2000, 96; Jaarinen & Niiranen 2005, 40.)

Oikeellisuutta tutkittiin vertailemalla pikamenetelmien tuloksia laboratorion tällä hetkellä käytössä olevilla menetelmillä saatuihin tuloksiin. Tarkoituksena oli tehdä kustakin näytteestä kymmenen vertailun sarja pikamenetelmän ja laboratorion menetelmän välillä. Vertailun tavoitteena oli saada selville, kuinka paljon pikamenetelmien tulokset eroavat laboratorion saamista tuloksista. Tulosten tilastollista eroavaisuutta analysoitiin t-testillä. Laboratorion menetelmien ja valmisputkimenetelmien oikeellisuutta tutkittiin myös SYKE:n pätevyyskokeen avulla.

7.2 Toistotarkkuus

Menetelmän toistotarkkuutta voidaan määrittää tekemällä rinnakkaismäärittäyksiä, jolloin saadaan selville laitteiston toistotarkkuus sekä näytteenkäsittelyn toistotarkkuus. Pelkän laitteiston toistotarkkuutta voidaan määrittää tekemällä samasta

näytteestä peräkkäisiä määrittelyksiä. Yleensä menetelmän toistotarkkuuden arvioinnissa käytetään 10 - 20 tuloksesta laskettua hajontaa tai suhteellista hajontaa. Toistotarkkuus on riippuvainen satunnaisvirheestä, joka on ennustamaton ja jota esiintyy kaikissa mittauksissa. Mitä pienempi satunnaisvirhe on, sen parempi toistotarkkuus menetelmällä on. (Lehtonen 2000, 96 - 97; Lehtonen & Sihvonen 2004, 96.)

7.3 Näytteet

Näytteet olivat jätevesinäytteitä, joita myös normaalisti analysoidaan viikoittain tai kuukausittain laboratoriossa. Näytteet ovat pääsääntöisesti yhden vuorokauden keräilynäytteitä, mutta esimerkiksi maanantaisin ja juhlapyhien jälkeen määrittelyt tehdään useamman vuorokauden keräilynäytteistä. Ilmastusaltaan näytteet ovat pistonäytteitä. Näytteet, jotka tehdään liukoisena, suodatetaan suodatinpaperin läpi ennen analysointia. Näin saadaan määritettyä kiintoaineeseen sitoutumattoman ravinteen määrä.

Heinolan Flutingtehtaalla tehdään kokonaisfosforimäärittelyksiä kaksi kertaa viikossa. Määrittelyistä osa on viranomaismäärittelyksiä ja osa jätevedenpuhdistuslaitoksen toimintaan liittyviä prosessin seurantamäärittelyksiä. Liukoista fosforia määritetään ilmastusaltaasta, jälkiselkeyttimen kirkasteesta ja flotaation kirkasteesta. Kokonaisfosforia taas määritetään ilmastusaltaasta, puhdasvesikanaalista, yhteiskanaalista, jälkiselkeyttimen kirkasteesta ja flotaation kirkasteesta. Lisäksi kerran kuukaudessa määritetään kokonaisfosfori Maitiaislahteen menevistä jäähdytysvesistä.

Kokonaistyyppiä määritetään laboratoriossa kerran kuukaudessa puhdasvesikanaalin, yhteiskanaalin, flotaation kirkasteen, ja jos virtausta vesistöön on ollut, myös jälkiselkeyttimen kirkasteen pakastetuista keräilynäytteistä. Edellä mainitut näytteet ovat viranomaisnäytteitä, joiden avulla tarkkaillaan, toteutuvatko ympäristöluvan ehdot kokonaistypen vesistö päästöille. Lisäksi tehtaalla määritetään puhdistusprosessin seurantaa varten kaksi kertaa viikossa ilmastusaltaan liukoinen tyyppi sekä kerran viikossa ilmastusaltaan kokonaistyyppi. Tehtaalla määritetään kaksi kertaa viikossa ilmastusaltaan liukoinen ammoniumtyppi sekä kerran viikossa ilmastusaltaan kokonaisammoniumtyppi. Tulokset kuvaavat ilmastusaltaan toimintaa.

7.4 Standardiliuokset

Standardiliuoksia käytetään laboratorioanalyysissä laadun varmistamiseksi. Standardiliuos on liuos, jossa on tunnettu määrä yhdistettä, jota halutaan määrittää. Standardiliuos määritetään samalla tavalla, kuin tavalliset näytteet. Jos standardiliuoksen tulos eroaa jatkuvasti tai suuresti laskennallisesta tuloksesta, voidaan olettaa, että joko menetelmässä, reagensseissa tai työskentelyssä on jotain vialla. Menetelmävertailussa määritettiin jokaisen analyysin yhteydessä vähintään yksi standardiliuos niin laboratorion menetelmillä, kuin valmisputkimenetelmilläkin. Standardiliuoksen tuloksella pystyttiin arvioimaan valmisputkimenetelmien toimivuutta, kun kyseessä ei ollut näyte.

Työssä käytettiin opinnäytetyöntekijän itse valmistamia sekä laboratorion valmistamia standardiliuoksia. Valmisputkimenetelmän määritysalueesta riippuen laimennettiin standardiliuoksista työliuoksia, joiden tunnettu pitoisuus oli sopiva. Jokaiselle eri määritysalueen putkitestille käytettiin omaa standardipitoisuutta. Kokonaisfosforimäärityksessä standardiliuoksena käytettiin fosfaatin perusliuosta, joka sisältää fosforia 50 mg /l. Kokonaistyyppimäärityksessä standardina käytettiin glysiiniliuosta, joka sisältää typpeä 1000 mg/l. Ammoniumtypen määrityksessä käytettiin ammoniumkloridiliuosta, jonka ammoniumpitoisuus on 100 mg/l.

7.5 Laitteet

7.5.1 Macherey-Nagelin polttohaude NANOCOLOR VARIO 4

Macherey-Nagelin kokonaisfosfori- ja kokonaistyyppimäärityksiin käytettiin NANOCOLOR VARIO 4 -polttohaudetta. Hauteeseen mahtuu 24 kyvettä, jotka ovat halkaisijoiltaan 16 mm. Hauteessa on kaksi erillistä lämmityslohkoa, joita voidaan säätää erikseen. Lämpötilaa voidaan säätää 40 °C:sta 160 °C:seen, ja laitteessa on myös kuusi valmiiksi ohjelmoitua poltto-ohjelmaa. (Macherey-Nagel 2013.)

7.5.2 Macherey-Nagelin spektrofotometri NANOCOLOR 500 D

Macherey-Nagelin kyvettestien mittaamiseen käytettiin spektrofotometriä NANOCOLOR 500 D (kuva 3). Spektrofotometrin aallonpituuksien mitta-alue on välillä 340 nm - 860 nm. Spektrofotometrissä on yli 100 valmiiksi ohjelmoitua testiä sekä yli 100 itse ohjelmoitavaa menetelmää. Laite tunnistaa viivakoodilliset kyvetit automaattisesti. (Macherey-Nagel 2014a.)



KUVA 3. Macherey-Nagelin spektrofotometri NANOCOLOR 500 D (Macherey-Nagel 2014h)

7.5.3 Hach Langen pikapolttohaude HT 200 S

Hach Langen kokonaistyyppimäärityksiin käytettiin HT 200 S -polttohaudetta (kuva 4). Kokonaistypen määritykseen käytettiin juuri tätä haudetta, koska Hach Langen menetelmässä näyte poltettiin uudelleen käytettävissä reaktioputkissa, jotka olivat isompia kuin tavalliset kyvetit eivätkä mahtuneet esimerkiksi kokonaisfosforin määrityksessä käytettyyn LT200 -polttohauteeseen. HT 200 S:ssä on HSD-teknologia (High speed digestion), eli hauteella pystytään polttamaan erityisen nopeasti tiettyjä näytteitä. Hauteeseen mahtuu kerrallaan 12 reaktioputkea, jotka ovat halkaisijoiltaan 40 mm tai 12 kyvetiä, jotka ovat halkaisijoiltaan 13 mm. Laite tarjoaa myös nopean lämmitys- ja jäähdytysajan. Hauteessa on valmiiksi ohjelmoituja lämmitysohjelmia, mutta siihen voidaan myös asettaa omia ohjelmia, joiden lämpötila on 40 - 170 °C ja aika 5 - 240 minuuttia. (Hach Lange 2014d.)



KUVA 4. Hach Langen pikapolttohaude HT 200 S (Hach Lange 2014c)

7.5.4 Hach Langen polttohaude LT200

Kokonaisfosforin määrittäykseen käytettiin Hach Langen polttohaudetta LT200. Käytetyssä mallissa oli 30 paikkaa halkaisijaltaan 13 mm:n kyveteille. Laitteesta on myös saatavilla malleja, joissa on paikkoja myös halkaisijaltaan isommille kyveteille (40 mm). Hauteessa on kaksi erillistä lämmityslohkoa, joiden lämpötilaa voidaan säätää erikseen. Hauteeseen on ohjelmoitu valmiita standardiohjelmia ja siihen voidaan myös säätää omia ohjelmia, joiden lämpötila on 37 - 150 °C ja aika 1 - 480 minuuttia. (Hach Lange 2014l.)

7.5.5 Hach Langen spektrofotometri DR-2800

Hach Langen kyvettitestit mitattiin DR-2800-spektrofotometrillä, joka on näkyvän valon spektrofotometri ja toimii aallonpituuksien 340 nm:n ja 900 nm:n välillä. Spektrofotometrissä on 50 valmiiksi ohjelmoitua mittausohjelmaa. Menetelmävertailussa käytetyt kyvetit olivat viivakoodillisia, joten spektrofotometri tunnisti automaattisesti kyvetin ja valitsi oikean mittausohjelman. (Hach Lange 2014b)

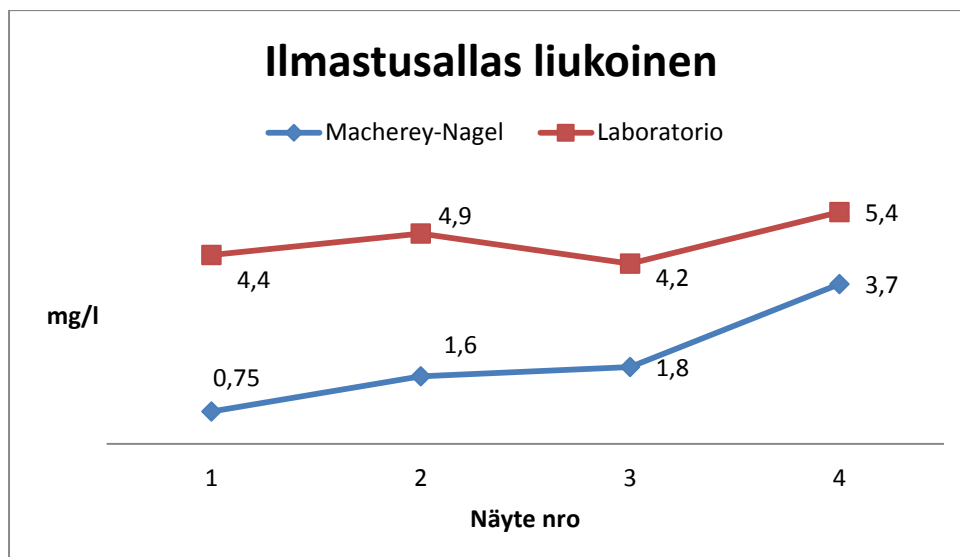
8 TYÖN KULKU

Menetelmävertailu aloitettiin tutustumalla laboratorion nykyisiin ravinnemäärittäyksiin. Laboratorion henkilökunta teki ravinneanalyysseja normaalin viikko-ohjelman mukaisesti, ja menetelmävertailua suoritettiin pääasiassa sen tahdissa. Kokonaistypen osalta tehtiin kuitenkin ylimääräisiä analyysseja viranomaisnäytteistä, sillä niitä laboratorio tekee normaalisti vain kerran kuukaudessa.

Kustakin näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaisnäytettä. Poikkeuksena oli ammoniumtyppi laboratorion menetelmällä, sillä siitä analysoitiin vain yksi näyte. Eri analyysien jokaisesta määritettävästä näytteestä tehtiin kymmenen vertailun sarja. Lisäksi tehtiin yhdestä näytteestä eri menetelmillä kymmenen rinnakkaisen näytteen sarja, josta määritettiin menetelmän toistotarkkuutta.

8.1 Kokonaistyyppi Macherey-Nagel

Macherey-Nagelin kokonaistyyppiputkien osalta menetelmävertailu jätettiin kesken, koska osa tuloksista oli hyvin kaukana laboratorion vertailutuloksista. Esimerkiksi ilmastusaltaan liukoisen näytteen tulokset erosivat huomattavan paljon (kuvio 1). Standardiliuosten tulokset olivat kuitenkin hyviä, joten luultavasti jätevesinäytteissä olevat komponentit ovat jollain tavalla häiritseviä. Putkitestin ohjeessa onkin mainittu, että näytteet, jotka sisältävät paljon hapettavia aineita, eivät hajoa kunnolla poltossa. Esimerkiksi korkeat COD-pitoisuudet näytteessä voivat ohjeen mukaan häiritä ja näytettä tulisi laimentaa. TN_b 22-putkissa häiritsevän COD-pitoisuuden raja on 1 000 mg/l ja TN_b 220-putkissa raja on 10 000 mg/l. Ilmastusaltaan ja flotaation näytteissä COD-pitoisuus on melko korkea, joten näytteitä kokeiltiin laimentaa niin, että COD-pitoisuus olisi alle häiritsevän rajan. Tulokset jäivät silti hyvin kauas vertailuarvoista. Myös spektrofotometrin NANOCOLOR 500 D käyttöohjeessa on mainittu, että teollisuuden jätevesien vaikeasti hajoavat typpiyhdisteet voivat olla mahdottomia analysoida tällä menetelmällä.



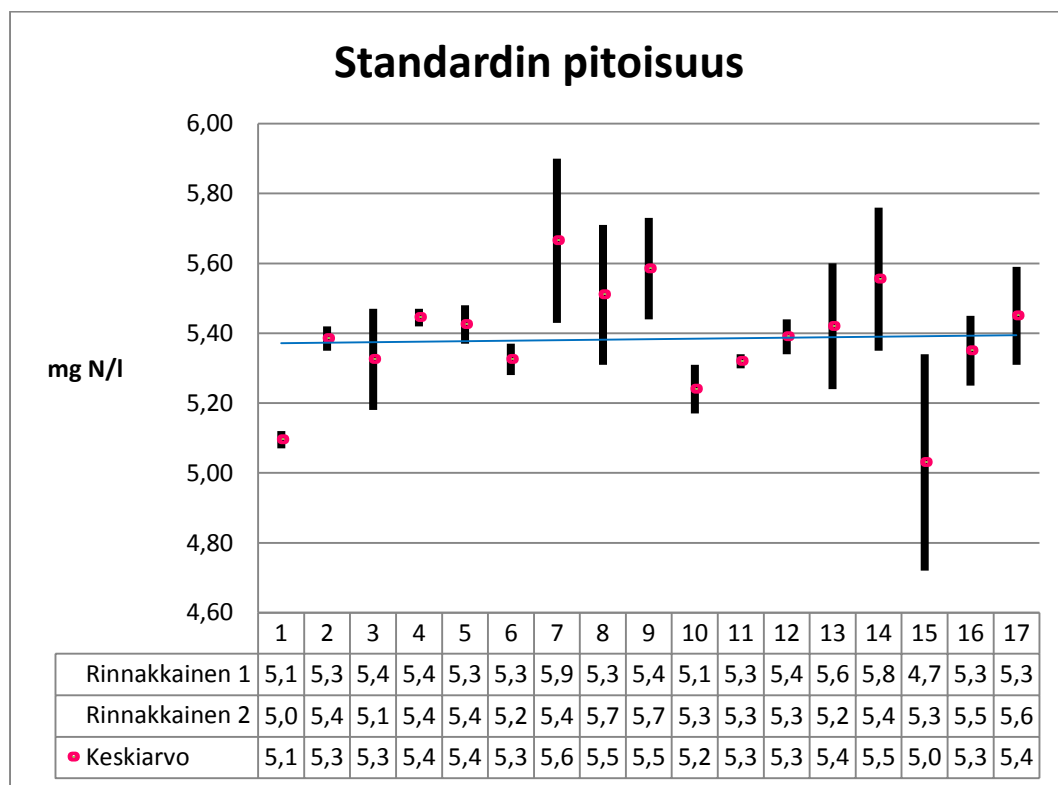
KUVIO 1. Macherey-Nagelin kokonaistyyppitulokset ilmastusaltaan liukoisesta näytteestä jäivät alhaisiksi verrattuna laboratorion tuloksiin

Näytteiden pH:n tulee olla välillä 5 - 9, joten yhteiskanaalin happamampaa näytettä säädettiin natriumhydroksidilla korkeammaksi. Menetelmää testattiin myös molemmilla ohjeessa ilmoitetulla poltto-ohjelmalla, eli tunnin polttoajalla 100 °C:ssa ja 30 minuutin polttoajalla 120 °C:ssa, mutta tuloksissa ei näyttänyt tapahtuvan muutosta. Myös värinkorjausta testattiin tekemällä normaalin näytteen lisäksi värjäämätön sokeanäyte, mutta spektrofotometri ei antanut tulosta värin ja sameuden ollessa hyvin pientä.

8.2 Kokonaistyyppi Hach Lange

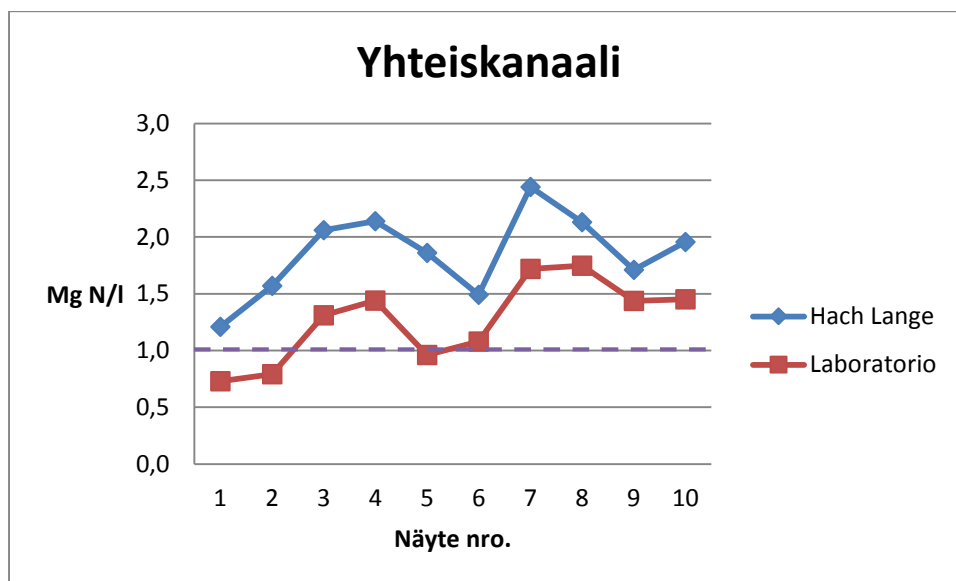
Hach Langen kokonaistyyppimääritykset aloitettiin polttamalla näytteet HT15 standardiohjelmalla, jossa polttoaika on 15 minuuttia ja lämpötila 170 °C. Tulokset kuitenkin jäivät joidenkin näytteiden kohdalla selkeästi pienemmiksi kuin laboratorion tulokset, joten päätettiin kokeilla tunnin polttoa 100 °C:ssa. Tulokset paranivat, joten vertailu suoritettiin kokonaisuudessaan tällä polttotavalla. Yhteiskanaalin pH:ta jouduttiin yleensä säätämään korkeammaksi, sillä menetelmässä näytteen pH:n tulee olla 3 - 12. Vertailun tulokset ja niistä tehdyt kaaviot kaikkien näytteiden osalta ovat nähtävissä liitteessä 16.

Ongelmaksi muodostui vertailun edetessä se, että standardiliuoksena käytetyn glysiinin tulokset näyttivät olevan liian korkeita. Epäiltiin, että tyyppipitoisuuden kohoaminen standardissa johtui polttoputkien epätäydellisestä puhdistumisesta. Polttoputket on tarkoitettu useaan kertaan käytettäväksi, sillä niitä tulee kussakin paketissa vain kaksi kappaletta. Ohjeen mukaan polttoputket pestään harjaamalla ne huolellisesti hanaveden kera ja huuhtelemalla sen jälkeen ionivaihdetulla vedellä. Putkiin näytti kuitenkin jäävän puhdistuksesta huolimatta jäämiä. Reaktioputkia kokeiltiin puhdistaa myös pesukoneessa ja pesuaineliuotuksella. Liuotus 5-prosenttisessa Deconex-liuoksessa 12 tunnin ajan näytti toimivan parhaiten. Myös glysiiniliuos ja pipetin toiminta tarkistettiin. Kuviota 2 katsottaessa voidaan havaita, että standardiliuoksen tyyppipitoisuus on keskimäärin huomattavasti korkeampi kuin standardin laskennallinen arvo 5,0 mg/l. Kuviossa näkyy myös kahden rinnakkaisen näytteen välinen ero, joka on ajoittain suurta. Trendiviivasta näkyy, että pientä nousua on havaittavissa pitoisuuksissa. Kuvion mittauskerroista 15, 16 ja 17 on suoritettu 5-prosenttisen Deconex-liuotuksen jälkeen.



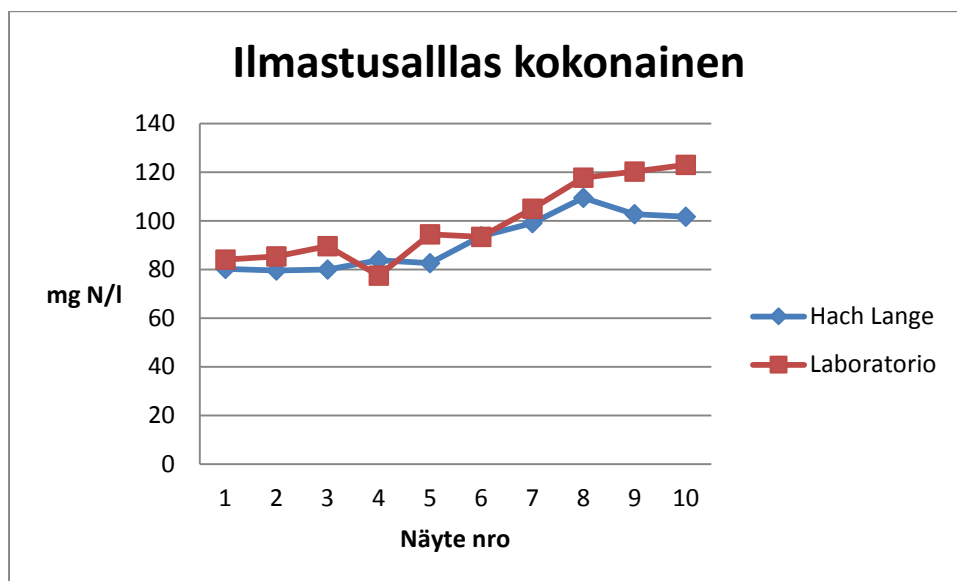
KUVIO 2. Standardiliuoksen pitoisuus Hach Langen kokonaistyyppimenetelmällä

Työn edetessä näytti myös siltä, että putkimenetelmällä saatiin jatkuvasti korkeampaa tulosta yhteiskanaalin näytteestä (kuvio 3). Mahdollisia häiritseviä tekijöitä näytteessä päätettiin testata standardinlisäysmenetelmällä Hach Langen LCA Adista -ohjeen mukaisesti. Standardinlisäysmenetelmä perustuu siihen, että lisäämällä näytteeseen standardiliuosta, näyte laimenee ja tällöin myös mahdollisten häiritsevien komponenttien ei pitäisi vaikuttaa niin paljon. Menetelmässä analysoitiin normaali yhteiskanaalinnäyte sekä standardinlisäysnäyte. Standardinlisäysnäyte tehtiin liuoksesta, jossa on puolet yhteiskanaalinnäytettä ja puolet standardiliuosta, jonka pitoisuus on 5 mg N/l. Tavallisesta näytteestä saatiin tulokseksi 2,44 mg N/l. Standardinlisäysnäytteen tulos olisi laskennallisesti $0,5 * 5,0 \text{ mg N/l}$ (lisätyn standardin pitoisuus) + $0,5 * 2,44 \text{ mg N/l}$ (tavallisen näytteen pitoisuus) eli 3,73 mg N/l. Standardinlisäysnäytteen tulos oli 4,0 mg N/l. Tulos ei siis pienentynyt, vaikka näytettä laimennettiin standardiliuksella, joten todennäköisesti näytteessä ei ole komponentteja, jotka häiritisivät tulosta.



KUVIO 3. Hach Langen menetelmällä saatu kokonaistyyppipitoisuus yhteiskanaalin näytteestä oli jatkuvasti korkeampi kuin laboratorion tulos. Määritysten pienin määritettävissä oleva pitoisuus on merkitty katkoviivalla.

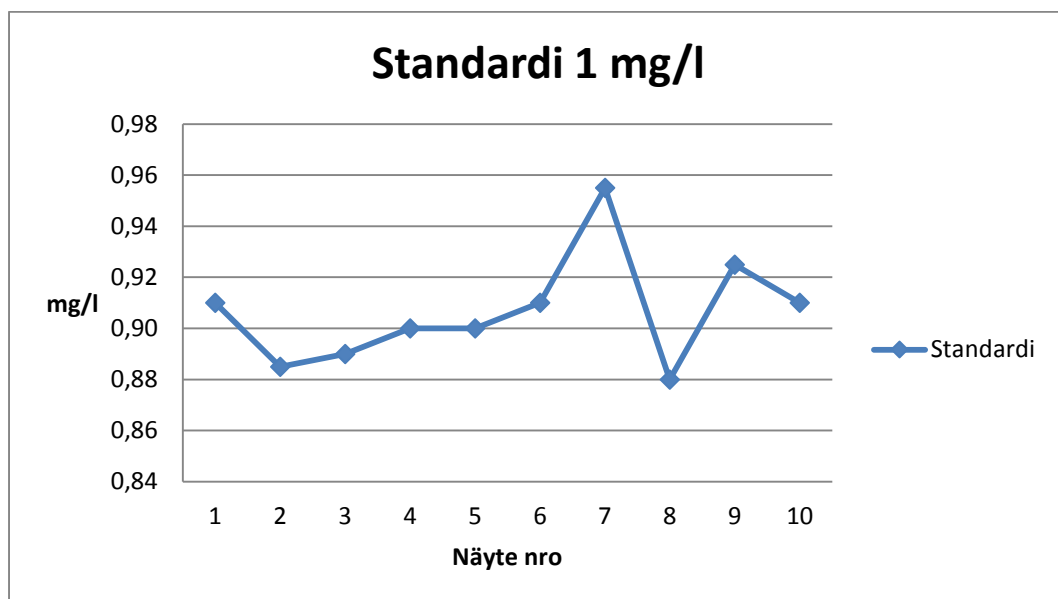
Hach Langen kokonaistyyppitestissä ei yleensä tarvinnut tehdä laimennoksia. Pienin määritettävä pitoisuus oli sekä pikamenetelmässä että laboratorion menetelmässä 1 mg N/l ja erityisesti puhdasvesikanaalin näytteen tulos oli usein alle määrittämissä. Pikamenetelmän spektrofotometri antoi kuitenkin suuntaa antavan tuloksen. Laboratorion menetelmällä saatuja tuloksia käytetään sellaisenaan, vaikka ne ovat alle 1 mg N/l, joten vertailu suoritettiin tuloksilla, jotka saattoivat olla alle määrittämissä. Tämä saattaa aiheuttaa virhettä. Ilmastusaltaan kokonaisen näytteen tulokset saattavat kohota yli pikamenetelmän isoimman määrittämissä. Tällöin näyte laimennetaan. Näyttää kuitenkin siltä, että menetelmä ei laimennetuilla näytteillä päässyt aivan yhtä korkeisiin tuloksiin, kuin laboratorion menetelmä. Kuviosta 4 nähdään, että kolme viimeistä näytettä on laimennettu, mutta muita ei. Ilmastusaltaan kokonaistyyppimäärittäminen on kuitenkin tarkoitettu vain prosessin seurantaan, joten pikamenetelmän tulokset ovat riittävän lähellä laboratorion tuloksia.



KUVIO 4. Hach Langen ja laboratorion tulokset ilmastusaltaan kokonaistyyppistä

8.3 Kokonaisfosfori Macherey-Nagel

Macherey-Nagelin kokonaisfosforitulokset näyttivät olevan samaa tasoa laboratorion tulosten kanssa. Standardit tosin olivat jatkuvasti hieman pienempiä kuin laskennallinen pitoisuus (kuvio 5). Menetelmää kokeiltiin molemmilla ohjeessa annetulla polttotavalla, mutta niillä ei näyttänyt olevan kovin merkittävää eroa, joten vertailu suoritettiin lyhyemmällä polttoajalla korkeammassa lämpötilassa eli 30 minuuttia 120 °C:ssa. Kaikki vertailun tulokset ja vertailukaaviot ovat liitteessä 15. Liitteen kuvioissa 9 ja 10 eli puhdasvesikanaalin ja yhteiskanaalin näytteissä osa tuloksista oli alle määritysrajan. Kuvioissa on tällöin käytetty arvoa, joka on puolet pienimmän määritettävissä olevan pitoisuuden arvosta eli tässä tapauksessa 0,025 mg P/l.

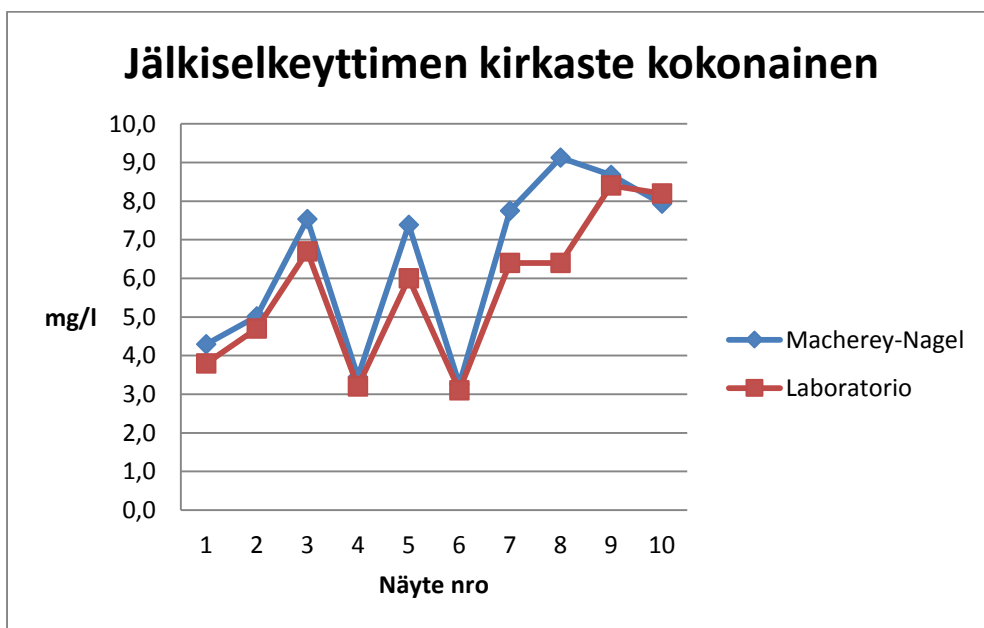


KUVIO 5. Standardin pitoisuus jäi jatkuvasti hieman alle laskennallisen pitoisuuden (1 mg/l) Macherey-Nagelin kokonaisfosforimäärityksessä

Isoimmille pitoisuuksille tarkoitettu putki NANOCOLOR® ortho and total Phosphate 50 ei toiminut ilmastusaltaan kokonaisfosforinäytteellä lainkaan. Näytettä laitetaan putkeen suhteellisen iso määrä ja kiintoainetta on näytteessä niin

paljon, että se häiritsee merkittävästi spektrofotometrin antamaa tulosta. Näytteen suodatus polton jälkeen paransi tulosta, mutta näyte jäi silti liian sameaksi ja antoi siten liian korkean tuloksen. Ilmastusaltaan näyte laimennettiin jatkossa niin, että sen pystyi tekemään pienemmän määritysalueen putkilla, 1:10 laimennos näytti toimivan parhaiten.

Jälkiselkeyttimen näyte näytti antavan systemaattisesti liian suurta tulosta laboratorion tuloksiin verrattuna (kuvio 6). Menetelmää testattiin tekemällä 1:2 laimennos näytteestä. Jos näytteessä on häiritseviä tekijöitä, laimennetun näytteen tuloksen pitäisi erota tavallisen näytteen tuloksesta. Sekä laimennettu että laimentamaton näyte antoivat kuitenkin samankaltaisen tuloksen, joten häiritsevistä tekijöistä ei todennäköisesti ole kyse.



KUVIO 6. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitesti antoi hieman korkeampaa tulosta jälkiselkeyttimen kirkasteesta kuin laboratorion menetelmä

8.4 Kokonaisfosfori Hach Lange

Hach Langen kokonaisfosforimenetelmän vertailun tulokset ja niistä tehdyt kuvaajat ovat nähtävissä liitteessä 14. Tulokset näyttivät olevan samaa suurusluokkaa kuin laboratorion tulokset. Poikkeuksen teki ilmastusaltaan kokonainen näyte, joka antoi aluksi selkeästi liian pientä tulosta. Kyvetissä näkyi analysointivaiheessa selkeää kiintoainesakkaa ja spektrofotometri ilmoitti ajoittain ”epävakaa valaistus” kyseistä näytettä analysoitaessa. Näytteelle ei suositeltu polttoajan pidentämistä eikä hapettimen määrän lisäystä, joten kokeiltiin näytteen laimentamista. Laimentaminen auttoi, ja 1:10 laimennos näytti antavan lähes saman tuloksen kuin laboratorion menetelmä, joten vertailu suoritettiin kokonaisuudessaan laimennetulla näytteellä.

LCK349-putkilla, eli pienimmän määrittäsalueen putkilla, värillisiä näytteitä analysoitaessa näytteen ruskea väri oli vielä polton jälkeen selvästi näkyvissä kyvetissä. Isompien määrittäsalueiden putkissa ei ollut samaa ongelmaa, sillä kyvetiin tuleva näytemäärä oli huomattavasti pienempi. Värilliset näytteet tarkoittavat siis flotaation kokonaisen ja liukoisen sekä ilmastusaltaan liukoista näytettä, joita jouduttiin ajoittain tekemään LCK349-putkilla fosforipitoisuuksien ollessa pieniä. Myös tulokset näyttivät LCK349-putkilla olevan hieman pienempiä kyseisten näytteiden osalta kuin laboratorion menetelmällä. Pienestä erosta huolimatta tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan. Kyseisten näytteiden kohdalla päätettiin tehdä laimennoskokeilu, eli analysoitiin normaalit näytteet sekä 1:2 laimennetut näytteet LCK349-putkilla. Jos laimennetun näytteen tuloksen kertoo kahdella, pitäisi siitä tulla sama kuin laimentamattoman näytteen tuloksesta. Taulukosta 9 nähdään, että näin ei kuitenkaan käynyt, vaan laimennettu näyte antoi selkeästi isomman tuloksen, joka oli lähempänä laboratorion tulosta. Kyseisissä näytteissä on siis todennäköisesti liikaa häiritseviä komponentteja tälle putkelle.

TAULUKKO 9. Laimennoskokeilun tulokset LCK349-putkilla

Näyte	Laimentamaton (mg/l)	Laimennos 1:2 (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
Ilmastusallas liukoinen	0,46	0,80	0,90
Flotaation kirkaste liukoinen	0,53	0,76	0,95
Flotaation kirkaste kokonainen	0,74	0,92	1,3

8.5 Ammoniumtyppi

Ammoniumtypen määrittämisessä huomattiin heti, että putkimenetelmät antavat pienempiä tuloksia, kuin laboratorion menetelmä (taulukko 10). Molemmat putkimenetelmät antoivat kuitenkin keskenään tuloksia, jotka olivat hyvin lähellä toisiaan. Laboratorion menetelmässä pienin määritettävä pitoisuus oli ohjeen mukaan 1 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ ja näytteet olivat jatkuvasti pitoisuudeltaan alle sen. Putkimenetelmissä näytteen pitoisuus osui kuitenkin määrittämisalueelle. Standardit antoivat molemmilla putkimenetelmillä tuloksia, joka oli hyvin lähellä tunnettua pitoisuutta. Putkimenetelmien tuloksia olikin lähes mahdoton vertailla laboratorion tuloksiin, koska ei tiedetty, onko vertailuarvo luotettava vai ei.

TAULUKKO 10. Pikamenetelmien ammoniumtyypituloksia standardista ja ilmastusallasista liukoista näytteestä verrattuna laboratorion tulokseen. Laboratorion tulokset ovat alle määrittämisrajan.

Näyte	Hach Lange (mg/l)	Macherey-Nagel (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
Standardi 1 mg/l	0,97	0,96	
Ilmastusallas liuk.	0,12	0,09	0,42
Standardi 1 mg/l	0,98	0,98	
Ilmastusallas liuk.	0,10	0,10	0,70
Standardi 1 mg/l	0,99	1,00	
Ilmastusallas liuk.	0,16	0,07	0,31
Standardi 1 mg/l	0,98	0,98	
Ilmastusallas liuk.	0,10	0,10	0,46
Standardi 1 mg/l	0,98	0,98	
Ilmastusallas liuk.	0,09	0,11	0,31

Ongelmallista putkimenetelmissä oli myös se, että ilmastusaltaan näyte oli voimakkaan ruskean väristä, mutta värinkorjausta ei lähdetty tekemään, koska pitoisuudet olivat valmiiksi pienempiä kuin laboratorion ja värinkorjauksen yhteydessä ne olisivat pienentyneet entisestään.

Menetelmiä päätettiin testata lisäämällä toiseen näytteeseen 100 mg/l pitoista ammoniumkloridiliuosta niin, että standardin pitoisuus näytteessä on 1,5 % eli 1,5 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. Näin laboratorion menetelmällä saataisiin tulos, joka on määrittämisalueella. Ensin siis tehtiin määrittäminen tavallisella näytteellä, minkä jälkeen näytteellä, johon on lisätty standardia. Teoreettisesti jälkimmäisen näytteen pitäisi antaa tulos joka on $0,985 \cdot \text{normaalin näytteen pitoisuus} + 0,015 \cdot 1,5 \text{ mg/l}$. Näin voidaan havaita, johtuuko laboratorion ja pikamenetelmien tulosten välinen ero siitä, että laboratorion menetelmä näyttää väärää tulosta, vai siitä, että pikamenetelmät eivät toimi kunnolla. Tulokset (taulukko 11) osoittavat selvästi, että näyte häiritsee pikamenetelmiä, sillä edes lisätyn standardin pitoisuuteen ei päästä. Laboratorion menetelmä on siis luotettavampi ja tulosten tarkkuus on riittävä prosessin tarkkailuun.

TAULUKKO 11. Standardinlisäyskokeen tulokset

	Näyte (mg/l)	Näyte + standardi (mg/l)	Laskennallinen arvo (mg/l)
Laboratorio	0,286	1,91	1,78
Hach Lange	0,124	0,51	1,61
Macherey-Nagel	0,11	0,94	1,62

9 TULOKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI

9.1 Parittainen t-testi

Vertailun tuloksia analysoitiin kahden otoksen keskiarvojen t-testillä, jolla voidaan testata poikkeavatko kahden ryhmän keskiarvot toisistaan. Tuloksia vertailtiin parittaisella eli riippuvien otosten t-testillä, koska toistomittausten tulokset muodostuivat verrannollisista pareista. T-testin käytön edellytyksenä on, että muuttujat ovat likimain normaalisti jakautuneet. Nollahypoteesiksi asetettiin, että lukusarjojen välillä ei ole eroa. Vaihtoehtoisena hypoteesina oli, että lukusarjat eroavat toisistaan. Merkitsevyystason eli p-arvon perusteella tehdään päätös, hylätäänkö nollahypoteesi vai ei. Jos nollahypoteesi hylätään, tulee vaihtoehtoinen hypoteesi voimaan. P-arvo ilmoittaa, kuinka suuri riski on hylätä oikea nollahypoteesi. Kun siis testissä saadaan pieni p-arvo, voidaan nollahypoteesi hylätä, sillä virhepäätelmän mahdollisuus on pieni. Riskirajana käytettiin 5 %:a, eli jos p-arvo on pienempi kuin 0,05, niin nollahypoteesi hylätään, eli tulokset eroavat tilastollisesti toisistaan. (Karjalainen 2010, 220 - 221, 230.)

T-testillä analysoitaessa Hach Langen kokonaistyyppimenetelmän tuloksia p-arvot olivat joidenkin näytteiden kohdalla pienempiä, kuin 0,05, joka oli asetettu tilastollisen merkittävyyden raja-arvoksi (taulukko 12). Mitä pienempi p-arvo on, sitä enemmän laboratorion ja pikamenetelmän tulokset eroavat toisistaan. Ilmastusaltaan liukoisen näytteen ja flotaation kirkasteen tapauksissa menetelmien välinen ero ei ollut tilastollisesti merkittävä, mutta muiden näytteiden kohdalla oli. Ammoniumtyypessä molemmat testatut pikamenetelmät erosivat tilastollisesti hyvin merkittävästi laboratorion menetelmästä (taulukko 13).

Yhteiskanaalin ja erityisesti puhdasvesikanaalin tuloksissa täytyy kuitenkin huomioda, että osa tuloksista on ilmoitettu, vaikka tulos olisi alle määrittäysrajan. Tällöin tulokset eivät ole välttämättä luotettavia. Puhdasvesikanaalin näytteessä eroa syntyi todennäköisesti siitä, että näytemäärä oli paljon pienempi putkimenetelmässä verrattuna laboratorion menetelmään. Näytteessä esiintyy ajoittain ”kokkareita” eli kiintoainepaakkuja, ja jos pipetoitavaan määrään näytettä osuu paljon ”kokkareita”, niin tulos voi nousta suhteessa korkeammaksi. Tulokset olivat putkimenetelmällä isompia kuin laboratorion menetelmällä, joten virhe tähän suun-

taan ei ole viranomaismääritysten kannalta niin merkittävä, kuin jos tulokset olisivat pienempiä.

Ilmastusaltaan kokonaistypessä tulokset olivat parempia laimentamattomilla näytteillä. T-testi, johon otettiin mukaan pelkät laimentamattomat näytteet, antoikin p-arvoksi 0,14. Kyseistä näytettä tulee kuitenkin laimentaa ajoittain, sillä isomman määritysalueen putkia ei Hach Langella ole.

TAULUKKO 12. Hach Langen ja laboratorion nykyisen menetelmän parittaisen t-testin p-arvot kokonaistypen määrittämissä

Näyte	p-arvo	p < 0,05
Ilmastusallas liukoinen	0,121	ei
Ilmastusallas kokonainen	0,018	kyllä
Flotaation kirkaste	0,161	ei
Puhdasvesikanaali	0,009	kyllä
Yhteiskanaali	0,000	kyllä

TAULUKKO 13. Ammoniumtypen määrittäysten p-arvot

Menetelmä	p-arvo	p < 0,05
Hach Lange	$9 \cdot 10^{-5}$	kyllä
Macherey-Nagel	$5 \cdot 10^{-5}$	kyllä

Hach Langen kokonaisfosforitestin ja laboratorion menetelmän välillä ei ilmennyt t-testillä analysoitaessa tulosten välillä merkittävää tilastollista eroa missään näytteessä (taulukko 14). Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestissä tilastollisesti merkittävää eroa oli vain kahdessa näytteessä: jälkiselkeyttimen kirkasteen kokonaisfosforissa ja ilmastusaltaan kokonaisfosforissa (taulukko 15). Macherey-Nagelin tapauksessa puhdasvesikanaalin ja yhteiskanaalin näytteiden tuloksia ei käsitelty t-testillä, sillä suurin osa tuloksista oli alle määritysrajan. P-arvojen perusteella näyttäisi siltä, että mitä enemmän näytteessä on kiintoainetta, sen helpommin se eroaa laboratorion menetelmästä. Tämän näkee esimerkiksi vertaamal-

la saman näytteen liukoista ja kokonaista p-arvoa, sillä liukoisen näytteen p-arvo on kaikissa huomattavasti parempi.

TAULUKKO 14. Hach Langen kokonaisfosforin p-arvot

Näyte	p-arvo	p < 0,05
Puhdasvesikanaali	0,13	ei
Yhteiskanaali	0,08	ei
Flotaation kirkaste liukoinen	0,15	ei
Flotaation kirkaste kokonainen	0,06	ei
Jätkiselkeyttimen kirkaste liukoinen	0,85	ei
Jätkiselkeyttimen kirkaste kokonainen	0,18	ei
Ilmastusallas liukoinen	0,87	ei
Ilmastusallas kokonainen	0,20	ei

TAULUKKO 15. Macherey-Nagelin kokonaisfosforin p-arvot

Näyte	p-arvo	p < 0,05
Flotaation kirkaste liukoinen	0,27	ei
Flotaation kirkaste kokonainen	0,07	ei
Jätkiselkeyttimen kirkaste liukoinen	0,92	ei
Jätkiselkeyttimen kirkaste kokonainen	0,02	kyllä
Ilmastusallas liukoinen	0,57	ei
Ilmastusallas kokonainen	0,01	kyllä

9.2 SYKE-vertailu

Menetelmien oikeellisuutta tarkasteltiin myös Profest SYKE:n järjestämällä laboratorioiden välisen pätevyyskokeen avulla. Heinolan Flutingtehtaan laboratorio osallistui pätevyyskokeeseen ravinneanalyysien osalta kokonaisfosforissa ja kokonaistypessä. Pätevyyskokeen näytteistä tehtiin siis analyysit sekä laboratorion menetelmillä että pikamenetelmillä. Kokonaistypen näytteet analysoitiin ainoastaan Hach-Langen pikamenetelmällä, koska Macherey-Nagelin menetelmä oli antanut liian poikkeavia tuloksia.

Pätevyyskokeessa tehtaalte lähetettiin kumpaakin määrittystä varten kahta eri näytettä, joista toinen oli synteettinen näyte (kuvioissa 7 ja 8 näyte 1) ja toinen massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte (kuvioissa 7 ja 8 näyte 2). Tulosten käsittelyssä käytettiin SYKE:n antamaa vertailuarvoa, joka oli synteettisen kokonaisfosforin määrittäksessä laskennallinen pitoisuus ja muiden näytteiden kohdalla kaikkien osallistuneiden laboratorioden robusti keskiarvo. Laboratorion tulos on saatu laboratorion nykyisellä menetelmällä kahden rinnakkaismäärittäksen keskiarvona. Myös pikamenetelmissä tehtiin kaksi rinnakkaismäärittästä.

Tulosten poikkeamaa SYKE:n vertailuarvosta arvioitiin z-arvon avulla. Z-arvo lasketaan kaavalla 1:

$$z = (x - X)/s_p \quad (\text{Kaava 1})$$

x = näytteestä saatu tulos

X = SYKE:n vertailuarvo

s_p = kokonaishajonnan tavoitearvo

Z-arvon tulee olla välillä -2 ja 2, jotta tulos on hyväksyttävä. Jos z-arvo on negatiivinen, näytteestä saatu tulos on pienempi kuin vertailuarvo ja positiivinen z-arvo kertoo, että tulos on isompi kuin vertailuarvo. Tulosten z-arvot ovat taulukoissa 16 ja 17.

Hach Langen pikamenetelmät antoivat kummankin näytteen kohdalla niin kokonaistypessä, kuin kokonaisfosforissakin suurempia tuloksia kuin muut menetelmät. Kokonaistypessä näyte 1 tehtiin täysin uudella polttoputkella, mutta näyte 2 käytetyllä putkella. Näytteen 2 kohdalla tulos kohosi selkeästi yli vertailuarvon eikä z-arvon mukaan ollut hyväksyttävä, mutta näytteessä 1 tulos oli jopa hieman lähempänä vertailuarvoa, kuin laboratorion menetelmällä saatu tulos. Näytteen 2 korkea tulos saattaa johtua samasta ongelmasta kuin standardiliuoksen tuloksen heittäminen eli polttoputkien epätäydellisestä puhdistumisesta. Käytettyä putkea oli pesty Deconex-liuoksella, mutta liotusta yön yli ei ollut vielä tässä vaiheessa kehitetty. Laboratorion menetelmä antoi kuitenkin kaikissa muissa määrittäksissä lähimmän tuloksen vertailuarvoon nähden. Macherey-Nagelin pikamenetelmä

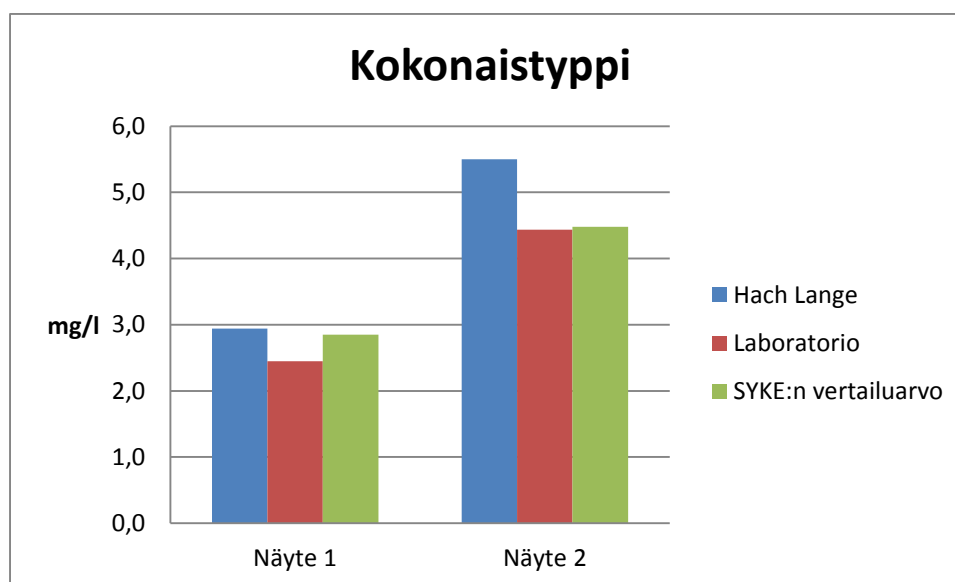
antoi selkeästi liian pientä tulosta kokonaisfosforin näytteistä eivätkä z-arvot olleet hyväksyttäviä. SYKE:n pätevyyskokeen tarkemmat tulokset ovat liitteessä 17.

TAULUKKO 16. SYKE:n pätevyyskokeen z-arvot kokonaistypestä

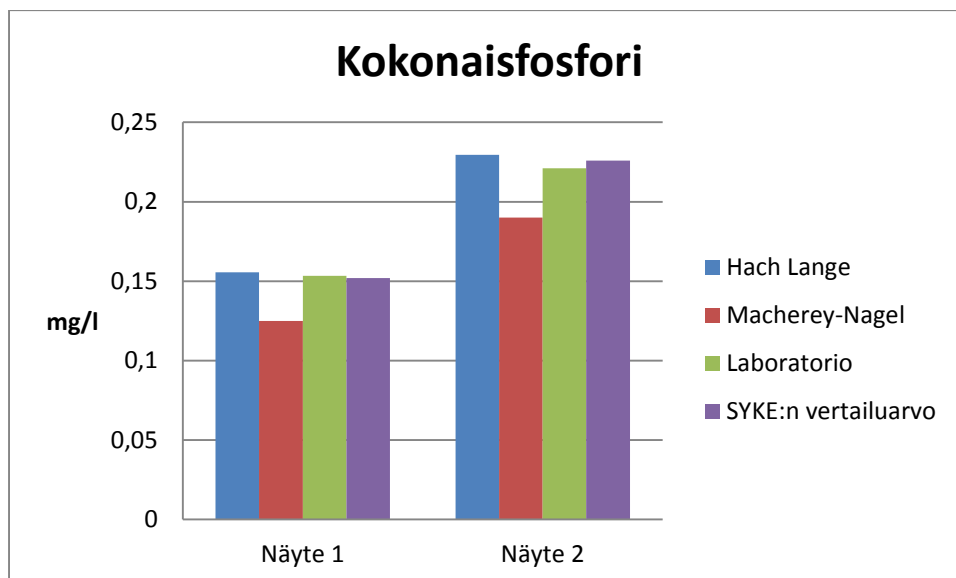
Näyte	Hach Lange		Laboratorio	
	z-arvo	hyväksytty	z-arvo	hyväksytty
Näyte 1	0,421	kyllä	-1,871	kyllä
Näyte 2	3,037	ei	-0,268	kyllä

TAULUKKO 17. SYKE:n pätevyyskokeen z-arvot kokonaisfosforista

Näyte	Hach Lange		Macherey-Nagel		Laboratorio	
	z.arvo	hyväksytty	z-arvo	hyväksytty	z-arvo	hyväksytty
Näyte 1	0,532	kyllä	-3,567	ei	0,132	kyllä
Näyte 2	0,352	kyllä	-3,190	ei	-0,443	kyllä



KUVIO 7. Pätevyyskokeen kokonaistypen näytteiden tulosten vertailu



KUVIO 8. Pätevyyskokeen kokonaisfosforin näytteiden tulosten vertailu

9.3 Toistotarkkuus

Menetelmävertailussa toistotarkkuutta määritettiin tekemällä kullakin menetelmällä 10 rinnakkaismääritystä valitusta näytteestä. Kokonaistypen- ja kokonaisfosforin määrittämisessä näytteenä oli kokonainen flotaation kirkasteen näyte ja ammoniumtypen toistotarkkuuskokeessa näytteenä oli ilmastusaltaan liukoinen näyte.

Toistotarkkuusvertailun tulokset ovat liitteessä 18. Tuloksia analysoitiin laskemalla rinnakkaismääritysten keskiarvo, keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta. Kokonaistypen määrittämisessä pikamenetelmän suhteellinen keskihajonta oli pienempi, kuin laboratorion menetelmällä (taulukko 18). Hach Langen toistotarkkuus on siis ainakin tämän yhden näytteen ja yhden kerran osalta parempi, kuin laboratorion menetelmän.

TAULUKKO 18. Kokonaistypen määritysten toistotarkkuus

Menetelmä	Hach Lange	Laboratorio
Keskiarvo (mg/l)	7,89	8,87
Keskihajonta	0,052	0,082
Suhteellinen keskihajonta	0,66 %	0,93 %

Ammoniumtypen toistotarkkuutta vertailtiin vain pikamenetelmien välillä, sillä laboratorion tulokset olivat alle määrittäsalueen ja eri suuruusluokkaa. Molempien pikamenetelmien toistotarkkuus oli hyvää, eli satunnaisvirhettä esiintyi vähän (taulukko 19).

TAULUKKO 19. Ammoniumtypen pikamenetelmien toistotarkkuus

Menetelmä	Hach Lange	Macherey-Nagel
Keskiarvo (mg/l)	0,12	0,14
Keskihajonta	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$
Suhteellinen keskihajonta	0,003 %	0,059 %

Kokonaisfosforissa laboratorion toistotarkkuus oli paras suoritettussa kokeessa (taulukko 20). Hach Langen toistotarkkuus taas oli selkeästi huonoin ja myös keskiarvo erosi selkeästi laboratorion keskiarvosta.

TAULUKKO 20. Kokonaisfosforin toistotarkkuus

Menetelmä	Hach Lange	Macherey-Nagel	Laboratorio
Keskiarvo (mg/l)	2,07	2,32	2,28
Keskihajonta	0,032	0,011	0,003
Suhteellinen keskihajonta	1,53 %	0,48 %	0,11 %

Pikamenetelmissä näytemäärät ovat huomattavasti pienempiä, kuin laboratorion menetelmissä. Jos näyte ei ole homogeeninen, saattaa rinnakkaisnäytteisiin tulla eri määrä kiintoainetta, johon ravinteet ovat usein sitoutuneet. Pikamenetelmissä tämä rinnakkaismäärittysten ero voi korostua, sillä näytettä tulee niin pieni määrä.

Pikamenetelmissä myös reagenssien liukeneminen voi vaikuttaa helpommin tuloksiin, sillä tabletit ja korkissa olevat reagenssit täytyy saada liukenemaan kokonaan näytteeseen.

9.4 Menetelmien nopeus

Yksi syy, miksi menetelmävertailu suoritettiin, on nykyisten menetelmien hitaus ja työläys. Pikamenetelmiä vertailtiin laboratorion nykyisiin menetelmiin siis myös niiden työvaiheiden nopeuden ja helppouden perusteella.

9.4.1 Kokonaistyyppi

Macherey-Nagelin kokonaistyyppipikamenetelmän vertailujen jäädessä kesken nopeuden vertailussa keskitytään pelkästään Hach Langen pikamenetelmään ja laboratorion käyttämään Kjeldahl-menetelmään.

Kokonaistypen määrittämisessä ilmastusaltaan liukoinen näyte tulee suodattaa. Suodatus on melko hidas prosessi, varsinkin jos näytteessä on runsaasti kiintoainetta. Pikamenetelmän etuna on, että näytettä tarvitaan paljon pienempi määrä kuin Kjeldahl-menetelmässä ja näin ollen säästetään aikaa suodatusvaiheessa. Ilmastusaltaan suodattamattomien kokonaistyyppinäytteiden pitoisuus kuitenkin saattaa mennä Hach Langen pikamenetelmän määrittämisalueen yli, joten näytteestä joudutaan tällöin tekemään laimennoksia.

Varsinaisessa työvaiheessa Hach Langen pikamenetelmä on selkeästi nopeampi suorittaa. Menetelmässä pipetoitavat näyte- ja reagenssimäärät ovat pieniä ja reagenssitabletit ovat helppoja lisätä. Pipetointivaiheita on kuitenkin kokonaisuudessaan enemmän kuin Kjeldahl-menetelmässä. Lisäksi pikamenetelmässä tulee olla tarkkana, että reagenssit liukenevat kunnolla.

Hach Langen polttolaitteeseen mahtuu kerrallaan 12 polttoputkea, kun taas Kjeldahl-menetelmän polttolaitteeseen mahtuu vain kahdeksan putkea, joista vähintään yhden on oltava nollaputki ja yhden standardinäyte. Pikamenetelmällä voidaan siis tehdä määrittäksiä yhdellä polttokerralla huomattavasti enemmän. Pikamenetelmän polttolaitteen etuna on myös sen nopea lämpiäminen ja automaattinen

jäähdytys. Polttoa ei tarvitse myöskään vahtia laisinkaan, toisin kuin Kjeldahl-menetelmässä, jossa on useita työvaiheita polton aikana ja näytteiden kuohumista tulee seurata. Pikamenetelmän varsinainen polttoaika on tunti, mutta jäähdytykseen ja lämpiämiseen menee noin 30 minuuttia. Kjeldahl-menetelmässä varsinainen haihdutus- ja polttovaihe vie noin 1,5 tuntia, mutta laite tulee lämmittää ensin ja putket jäähdyttää polton jälkeen.

Suurin menetelmien nopeuden eroon vaikuttava vaihe on itse mittausvaihe. Kjeldahl-menetelmässä näyte analysoidaan tyypianalysoitsijan avulla, mikä on hidasta. Laitteen käynnistämiseen ja lämmittämiseen menee jo 30 minuuttia. Lisäksi menetelmässä analysoidaan laitteen oma nollanäyte, laitteen standardi ammoniumkloridista sekä näytteen nollanäytteet, joista mitään pikamenetelmässä ei tarvita lainkaan. Jokaiseen määrittämiseen tyypianalysoitsijalla menee noin neljä minuuttia. Laitteen käytön jälkeiseen puhdistamiseen menee myös noin 20 minuuttia. Näytteiden määrästä riippuen tyypianalysoitsijan käytössä menee kokonaisuudessaan noin kaksi tuntia. Pikamenetelmässä itse määrittäminen on erittäin helppoa ja nopeaa. Värimuodostumisajan loputtua näytteet asetetaan spektrofotometriin ja mittaus tapahtuu automaattisesti viivakoodin avulla. Näytteiden mittaamiseen menee noin viisi minuuttia.

9.4.2 Kokonaisfosfori

Kokonaisfosforimäärittämisestä osa tehdään liukoisista näytteistä. Suodatuksessa Macherey-Nagelin ja Hach Langen pikamenetelmät vievät vähemmän aikaa pienemmän näytemääränsä ansiosta, kuin laboratorion käyttämä standardin mukainen menetelmä. Laboratorion menetelmässä osa näytteistä kestäväidään, mitä ei pikamenetelmissä tarvitse tehdä lainkaan. Menetelmässä myös tehdään suurimmasta osasta näytteitä kustakin kaksi eri laimennosta, mikä on melko työlästä. Pikamenetelmien etuna on, että laimennoksia ei juuri tarvitse tehdä putkia ollessa eri määrittämisalueilta. Tietty näytteet kuitenkin pitää myös pikamenetelmissä laimentaa ja ongelmaksi voi muodostua oikean putken valinta, kun näytteen pitoisuutta ei tiedetä.

Hach Langen menetelmä on työvaiheiltaan helppo ja nopea. Kiinteässä muodossa olevat reagenssit ovat kätevästi valmiina korkeissa. Täytyy kuitenkin olla huolel-

linen, jotta kaikki korkissa oleva reagenssi liukenee sekoituksen yhteydessä. Macherey-Nagelin pikamenetelmässä kiinteät reagenssit ovat muovisen kapselin sisällä ja kapselit pitää erikseen lisätä. Kapselin sisällä oleva reagenssi murustui helposti. Hach Langen menetelmässä polttoon meni tunti ja Macherey-Nagelin menetelmässä 30 minuuttia.

Laboratorion menetelmä on työvaiheiltaan työläämpi, sillä jokaisen näytteen erilaistamisesta tarvitaan varsinaisen näytteen lisäksi myös sokeanäyte. Näytteet ovat autoklaavissa 30 minuuttia, mutta autoklaavin lämmitys ja paineistus vievät oman aikansa. Myös reaktiopullojen jäähtytys on hitaampaa kuin pikamenetelmien kyvetien. Osasta autoklavoiduista näytteistä suodatetaan vielä sakka pois ennen värjäysvaihetta. Värjäysvaiheessa on hyvin paljon pipetoitavaa.

Pikamenetelmissä ja laboratorion menetelmässä mitataan molemmissa tulos spektrofotometrisesti, mutta pikamenetelmissä se on huomattavasti nopeampaa. Pikamenetelmissä kyveti vain asetetaan kohdalleen, kun taas Shimadzun UV1800-spektrofotometrissä näyte imetään laitteen sisälle.

9.4.3 Ammoniumtyppi

Ammonium on kaikilla testatuilla menetelmillä melko nopea ja helppo työvaiheiltaan. Laboratorion käyttämällä menetelmällä tosin joudutaan taas suodattamaan isompi määrä näytettä ja tyypianalysaattorin käyttö ei ole kovin nopeaa. Molemmat pikamenetelmät ovat hyvin nopeita, ja suurin osa määrittelyn ajasta muodostuu värjäyksen jälkeisestä 15 minuutin odotusajasta.

9.5 Menetelmien työturvallisuus ja jätteiden käsittely

Heinolan Flutingtehtaalla työturvallisuus on tärkeässä roolissa jokapäiväisessä työskentelyssä. Työturvallisuutta voidaan laboratoriossa lisätä esimerkiksi vähentämällä käsiteltävien reagenssien määrää ja haitallisuutta. Reagenssien haitallisuutta voidaan arvioida reagenssien vaaraluokituksen avulla. Lisäksi määrittelyssä käytettävien laitteiden tulisi olla mahdollisimman turvallisia käyttää. Ympäristön kannalta on myös oleellista kiinnittää huomiota syntyvän jätteen määrään ja

hävitystapaan. Menetelmävertailun yhtenä osa-alueena olikin vertailla laboratorion nykyisten menetelmien ja valmisputkimenetelmien työturvallisuutta.

9.5.1 Kokonaistyyppi

Taulukoissa 21 ja 22 on esitetty eri menetelmiin tarvittavat reagenssit ja niiden vaaraluokitukset. Vaaraluokitukset ovat vanhan luokituksen eli direktiivin 67/548/ETY mukaisia yhtenäisyyden vuoksi, sillä kaikista reagensseista ei löytynyt uuden luokituksen (asetuksen (EY) N:o 1272/2008) mukaisia merkintöjä. Machery-Nagelin pikamenetelmää ei käsitellä työturvallisuuden kannalta, sillä vertailu jäi kesken tulosten ollessa niin kaukana laboratorion tuloksista.

Hach Langen pikamenetelmässä tarvitaan huomattavasti vähemmän eri reagensseja kuin käytössä olevassa laboratorion menetelmässä. Pikamenetelmän reagenssiin on lisätty glysiini, koska sitä tarvitaan standardiliuoksen valmistukseen. Hach Langella on olemassa kuitenkin myös valmiita standardiliuoksia. Esimerkiksi valmisputkitestille LCK138 sopii Addista LCA709 -laadunvarmistusliuos, jolla voidaan määrittää myös muita parametreja, kuten kokonaisfosforia (Hach Lange 2014a). Hach Langen menetelmässä ei tarvitse siis valmistaa muita liuoksia, kuin standardiliuos. Laboratorion menetelmässä taas valmistetaan esimerkiksi 1-prosenttista boorihappoliuosta värireagensseineen ja ammoniumkloridiliuosta, johon lisätään myös kloroformia. Laboratorion menetelmässä erityisesti typpianalysaattori Kletec 2300:n käyttämiseen kuluu runsaasti erilaisia kemikaaleja. Vaaraluokituksiltaan menetelmien reagensseissa ei ole merkittäviä eroja, koska kummassakin menetelmässä esiintyy myrkyllisiä, syövyttäviä ja muuten haitallisia aineita.

TAULUKKO 21. Laboratorion kokonaistyyppimenetelmässä käytetyt reagenssit ja niiden vaaraluokitukset (Riikonen 2011)

Reagenssi	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Devardan seos	-
Kjeltabs Cx, Gerhardt	Ympäristölle vaarallinen
Natriumhydroksidi 30 %	Syövyttävä
Boorihappo	Myrkyllinen
Etanoli	Helposti syttyvä
Bromikresolivihreä	-
Metyylipunainen	Ympäristölle vaarallinen
Rikkihappo 1,0 N	Ärsyttävä
Rikkihappo 0,02 N	-
Natriumhydroksidi 0,1 N	Syövyttävä
Glysiini	-
Ammoniumkloridi	Haitallinen, ärsyttävä
Kloroformi	Haitallinen, ärsyttävä

TAULUKKO 22. Kokonaistyyppitestien LCK138, LCK238 ja LCK338 reagenssien vaaraluokitus (Hach Lange 2014f; Hach Lange 2014g, Hach Lange 2014i)

Reagenssi	Reagenssin ainesosat	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Näytekyveti	fosforihappo (55 - 60 %) (LCK338:ssa 60 %) rikkihappo (30 - 35 %) (LCK338:ssa 33 %) vesi (5 - 10 %)(LCK338:ssa 7 %)	Syövyttävä
A	vesi (>98 %) natriumhydroksidi (<2 %)	Ärsyttävä
B	dikaliumperoksodisulfaatti, kaliumpersulfaatti (65 %) natriummetaboraatti, dinatriummetaboraatti, vedetön (20 %) boorihapon dinatriumsuola (15 - 20 %)	Myrkyllinen
MicroCap C	natriumsulfiitti (> 70 %) natriumnatsidi (< 0,7 %)	Haitallinen
D	vesi (>75 %) propan-2-oli, isopropyylialkoholi, isopropanoli (20 %) 2,6-ksylenoli (<1 %) isopentyliasetaatti (<1 %)	Ärsyttävä
Glysiini		-

Hach Langen kokonaistyyppimenetelmässä työvaiheet ovat turvallisempia, kuin Kjeldahl-menetelmässä. Esimerkiksi polttovaiheessa Hach Langen pikapolttolaite HT 200 S sulkeutuu automaattisesti polton alkaessa ja antaa merkkiään, kun polttoputken ovat jäähtyneet polton jälkeen tarpeeksi. Perinteisen Kjeldahl-menetelmässä poltto taas tapahtuu vetokaapissa ja muodostunut höyry imetään pois höyrynpoistosuppiloilla. Suppiloihin muodostuu syövyttävää rikkihappoa polton yhteydessä. Polttoputkista joudutaan myös huuhtelevaan syntynyt karsta polton keskivaiheilla, eikä kuumien ja putkien käsittely ole työturvallisuuden kannalta hyvä vaihtoehto.

Laboratorion menetelmässä kaikki reagenssit huuhdotaan viemäriin ja sitä kautta tehtaan omalle jätevedenpuhdistamolle. Hach Langen käytetyt kyvetit ja reagenssit voidaan käytön jälkeen pakata takaisin alkuperäisiin pakkauksiin ja lähettää rahtina Hyxo Oy:lle, joka hoitaa jätteiden käsittelyn ilman lisämaksua. Vaihtoehtoisesti käytetyt kyvetit voidaan hävittää ongelmajätteenä. Polttoputkiin jää ylimääräistä liuosta, koska vain osa liuoksesta pipetoidaan varsinaisiin näytekyvetteihin. Tämä jäljelle jäänyt liuos on ongelmajätettä, joka täytyy kerätä erilliseen pulloon.

9.5.2 Kokonaisfosfori

Hach Langen, Macherey-Nagelin ja laboratorion nykyisen kokonaistyyppimäärittäksen reagenssit ja niiden vaaraluokitukset ovat näkyvillä taulukoissa 23, 24 ja 25. Pikamenetelmien reagensseihin on lisätty standardiliuoksen valmistukseen käytetyt rikkihappo ja kaliumdivetyfosfaatti. Molemmilta valmistajilta on saatavissa myös valmiita standardiliuoksia. Laboratorion menetelmässä reagensseja tarvitaan enemmän ja myös käytettävät määrät ovat isompia kuin pikamenetelmissä.

TAULUKKO 23. Laboratorion kokonaisfosforimäärityksessä käytetyt reagenssit ja niiden vaaraluokitukset (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2012)

Reagenssi	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Rikkihappo (väkevä)	Syövyttävä
Rikkihappo 0,5 mol/l	Syövyttävä
Kaliumperoksidisulfaatti	Haitallinen, herkistävä, ärsyttävä, hapettava
Askorbiinihappo	-
Ammoniumheptamolybdaattitetrahydraatti	-
Kaliumantimoni(III)oksiditartraattihemihydraatti	Haitallinen, ympäristölle vaarallinen
Kaliumdivetyfosfaatti	-
Natriumglyserofosfaattipentahydraatti	Ärsyttävä

TAULUKKO 24. NANOCOLOR® ortho and total Phosphate 1 ja 15 -testien reagenssien vaaraluokitus (Macherey-Nagel 2014e; Macherey-Nagel 2014f)

Reagenssi	Reagenssin ainesosat	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Total Phosphate - testiputki	rikkihappo (5 - 15 % testi 1 ja 5 % testi 15)	-
R2	natriumperoksisulfaatti (20 - 100 %)	Haitallinen
R3	l-askorbiinihappo (90 - 100 %)	-
R4	ammoniumheptamolybdaatti (1 - 5 %) rikkihappo (5 - 15 %)	-
Kaliumdivetyfosfaatti		-
Rikkihappo		Syövyttävä

TALUKKO 25. Kokonaisfosforitestien LCK349, LCK348 ja LCK350 eri reagenssien vaaraluokitus (Hach Lange 2013a; Hach Lange 2013b; Hach Lange 2013c)

Reagenssi	Reagenssin ainesosat	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Näytekyvetti	vesi (>85 %) rikkihappo (11 %)	Ärsyttävä
DosiCapZip	natriumperoksidisulfaatti (>70 %) natriummetaboraatti (>20 %)	Haitallinen
B	vesi (>80 %) rikkihappo (16 %) ammoniumheptamolybdaatti tetrahydraatti (<2 %) sulfamiinihappo (<1 %) kaliumantimoni-(III)-oksiditatraatti hemihydraatti (<1 %)	Syövyttävä
DosiCap C	askorbiinihappo (>50 %) natriummetaboraatti (<25 %) dekstraani (<15 %)	-
Kaliumdivetyfosfaatti		-
Rikkihappo		Syövyttävä

Laboratorion kokonaisfosforimenetelmässä käytetään autoklaavia Finn-Aqua 34 E, joka on painelaite. Paineellisten laitteiden käyttöön sisältyy aina paineeseen, lämpötilaan ja laitteen sisältöön liittyviä riskejä. Käytössä autoklaavin kiinnitysmekanismit kuluvat ja lämpötilaerot voivat aiheuttaa vaurioita. (Turvatekniikan keskus 2004.) Pikamenetelmissä käytettävät polttohauteet ovat melko turvallisia käyttää, sillä niissä on turvakannet poltettavien putkien rikkoutumisen tai kuohumisen varalta.

Kokonaisfosforin määrittämisessä ei synny ongelmajätettä missään menetelmässä. Pikamenetelmissä käytettyjen kyvettien sisältö voidaan siis huuhtoa viemäriin ja tyhjät kyvetit voidaan hävittää normaalin sekajätteen mukana.

9.5.3 Ammoniumtyppi

Ammoniumtyppimääritykseen käytettävät reagenssit ja niiden vaaraluokitukset ovat esillä taulukoissa 25, 26 ja 27. Standardiliuokseen käytettävät ainesosat ammoniumkloridi ja kloroformi on lisätty myös pikamenetelmien reagenssitaulukoihin, koska tässä työssä käytettiin samoja standardiliuoksia, kuin laboratoriollla oli käytössä. Reagenssien määrä on laboratorion menetelmässä suurempi ja myös reagenssit ovat haitallisempia, kuin pikamenetelmissä.

TAULUKKO 25. Laboratorion ammoniumtyppimäärityksen reagenssit ja niiden vaaraluokitukset (Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas 2013d)

Reagenssi	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Natriumhydroksidi 30%	Syövyttävä
Boorihappo	Myrkyllinen
Bromikresolivihreä	-
Metyylipunainen	Ympäristölle vaarallinen
Etanoli	Helposti syttyvä
Rikkihappo 0,02 N	-
Ammoniumkloridi	Haitallinen, ärsyttävä
Kloroformi	Haitallinen, ärsyttävä

TAULUKKO 26. NANOCOLOR® Ammonium 3 -testin reagenssien vaaraluokitus (Macherey-Nagel 2014b)

Reagenssi	Reagenssin ainesosat	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Näyteputki	sitraatti-puskuriliuos (1 - 10 %)	-
R2	natriumnitroprussidi (5 - 33 %) dikloori-s-triatsiinionijohdannainen, natrium suola (1 - 10 %)	-
Ammoniumkloridi		Haitallinen, ärsyttävä
Kloroformi		Haitallinen, ärsyttävä

TAULUKKO 27. Ammoniumtestin LCK304 reagenssien vaaraluokitus (Hach Lange 2014k)

Reagenssi	Reagenssin ainesosat	Aineen tai seoksen vaaraluokitus (67/548/ETY)
Näytekyvetti	vesi (>80 %) natriumsalisylaatti (<10 %) natriumhydroksidi (<1,5 %)	Ärsyttävä
DosiCapZip	d(-)-mannitoli (76 %) natriumdikloori- isosyanuraatti, dihydraatti, trikloseeninatrium dihydraatti (12 %) natriumnitroprussidi dihydraatti (12 %)	Haitallinen, ympäristölle vaarallinen
Ammoniumkloridi		Haitallinen, ärsyttävä
Kloroformi		Haitallinen, ärsyttävä

Itse työskentelyssä pikamenetelmät ovat hyvinkin turvallisia. Laboratorion käyttämässä menetelmässä taas joudutaan valmistamaan boorihappoliuosta tyypianalysointia varten. Lisäksi tyypianalysointin käytössä joudutaan käsittelemään kuumia lasiputkia.

Laboratorion menetelmässä kaikki reagenssit kulkeutuvat jälleen omalle jätevedenpuhdistamolle. Hach Langen käytetyt kyvetit voidaan lähettää Hyxo Oy:lle hävitettäväksi, kun taas Macherey-Nagelin käytettyjen putkien reagenssit voidaan tyhjentää viemäriin ja putket hävittää sekajätteenä.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Menetelmävertailussa keskityttiin erityisesti valmisputkimenetelmien oikeellisuuteen. Oikeellisuutta tutkittiin vertaamalla kahden eri valmistajan valmisputkimenetelmillä saatuja tuloksia jätevesinäytteistä laboratorion käytössä olevilla menetelmillä saatuihin tuloksiin. Vertailussa saatuja numeerisia tuloksia käsiteltiin tilastollisesti t-testin avulla. T-testillä selvitettiin, eroavatko valmisputkimenetelmät tilastollisesti merkittävästi laboratorion nykyisistä menetelmistä. Oikeellisuutta tutkittiin myös SYKE:n pätevyyskokeen avulla. Pätevyyskokeen tulosten avulla voitiin arvioida myös nykyisten laboratorion menetelmien oikeellisuutta. Lisäksi menetelmävertailussa vertailtiin eri menetelmien toistotarkkuutta, nopeutta ja työturvallisuutta.

Menetelmävertailun edetessä tuli ilmi, että kaikki valmisputkimenetelmät eivät sovellu sellaisenaan Heinolan Flutingtehtaan jätevesinäytteille. Jos valmisputkimenetelmien tulokset näyttivät olevan eri suuruusluokkaa kuin laboratorion tulokset, kokeiltiin erilaisia polttovariaatioita sekä yksittäisten näytteiden kohdalla tehtiin laimennoksia ja standardinlisäysnäytteitä. Näytteen laimennokset osoittautuivat toimiviksi erityisesti paljon kiintoainetta sisältävän ilmastusaltaan näytteen kohdalla. Laimennoksilla ja standardinlisäysmenetelmällä tutkittiin myös eräiden näytteiden kohdalla, onko näytteissä jotain häiritseviä komponentteja, joiden takia valmisputkimenetelmien tulokset eroavat laboratorion tuloksista.

Ammoniumtyypessä valmisputkimenetelmät eivät hyvästä toistotarkkuudesta ja hyvistä standardituloksista huolimatta toimineet varsinaisella näytteellä. Putkimenetelmät olisivat toimiessaan olleet mielekkäämpiä käyttää, sillä näytteen ammoniumpitoisuus osui määrittämisalueelle. Laboratorion menetelmässä taas pienimmäksi määritettäväksi pitoisuudeksi oli asetettu 1 mg/l ja pitoisuudet olivat lähes aina alle sen. Voidaankin miettiä, onko nykyinen menetelmä mielekäs, kun pitoisuudet ovat niin alhaisia. Kenties ilmastusaltaasta voitaisiin määrittää jotain muuta typen muotoa, kuten nitriittiä tai nitraattia. Ammoniumtyppimääritys on kuitenkin prosessinseuranta-analyysi, joten tarkkuus on riittävä, vaikka tulokset olisivatkin määrittämisrajan alapuolella.

Macherey-Nagelin kokonaistypen putkimenetelmä ei soveltunut Heinolan Flutingtehtaan jätevesille. Tulokset erosivat joidenkin näytteiden kohdalla niin paljon laboratorion tuloksista, että vertailu jätettiin kesken. Hach Langen menetelmä vaikuttaa kuitenkin lupaavalta. SYKE:n pätevyyskokeen näytteillä Hach Langen menetelmä antoi suuremmat tulokset kuin laboratorion menetelmä. Toisen näytteen tulos oli kuitenkin jopa liian korkea ja z-arvo ylitti sallitun rajan. Polttoputkien likaisuus saattoi olla syynä tähän. Heinolan Flutingtehtaan laboratoriollla on kuitenkin ollut pätevyyskokeessa joinakin edellisinä kertoina ongelmana se, että kokonaistypen tulokset ovat jääneet liian pieniksi. Hach Langen menetelmä antoi suurempaa tulosta myös yhteiskanaalin ja puhdasvesikanaalin näytteistä. Menetelmän toistotarkkuus oli hieman parempi Hach Langen valmisputkimenetelmällä. Ilmastusaltaan kokonaisen näytteen kohdalla laimentaminen osoittautui ongelmalliseksi ja saattaa tarvita lisäselvitystä. Voitaisiin esimerkiksi kokeilla vielä erilaisia laimennuksia näytteeseen. Myös standardin pitoisuuden heittäily oli melko suurta, eikä saatu täyttä varmuutta, mistä se johtuu.

Macherey-Nagelin valmisputkimenetelmä kokonaisfosforin määrittämiseen toimi tehtaan jätevesinäytteillä melko hyvin. Myös menetelmän toistotarkkuus oli hyvä, tosin ei yhtä hyvä kuin laboratorion menetelmän. Hyvin pienet pitoisuudet jäivät kuitenkin helposti alle menetelmän määrittäysrajan, vaikka ne olisivat olleet laboratorion tulosten mukaan sen yli. Jälkiselkeyttimen kirkasteen ja ilmastusaltaan näytteet tietyillä laimennoksilla antoivat taas hieman liian suurta tulosta. Pätevyyskokeen näytteillä tulokset olivat kuitenkin selkeästi pienempiä kuin muiden menetelmien tulokset ja vertailuarvo. Myös standardinäytteet näyttivät olevan jatkuvasti hieman pienempiä kuin laskennallinen arvo.

Hach Langen valmisputkimenetelmä kokonaisfosforille näytti toimivan erittäin hyvin. Pätevyyskokeessa tulokset olivat lähellä vertailuarvoa, joskin hieman korkeampia. Tehtaan jätevesinäytteillä ero laboratorion ja Hach Langen menetelmän tulosten välillä ei ollut minkään näytteen kohdalla tilastollisesti merkittävä ja myös standardit olivat hyvää luokkaa. Toistotarkkuudessa Hach Langen menetelmä antoi kuitenkin yllättäen huonoimman tuloksen. Täytyy kuitenkin huomioida, että toistotarkkuudessa koejärjestely suoritettiin vain kerran. LCK349-putkilla eräät näytteet tulisi ehkä laimentaa mahdollisten häiritsevien komponenttien vaikutusten vähentämiseksi.

Määritykset valmisputkimenetelmillä ovat huomattavasti nopeampia, kuin laboratorion nykyiset menetelmät. Tämä johtuu muun muassa näytteiden ja reagenssien pienemmistä määristä sekä erityisesti siitä, että laitteiden käyttö on valmisputkimenetelmillä paljon nopeampaa. Myös työturvallisuus on parempaa, kun reagensseja on vähemmän ja niiden käytettävät määrät ovat pienempiä. Valmisputkimenetelmien laitteiden käyttö on myös turvallisempaa kuin laboratorion nykyisten menetelmien laitteiden.

LÄHTEET

Antikainen, R., Haapanen, R. & Rekolainen, S. 2004. Flows of nitrogen and phosphorus in Finland — the forest industry and use of wood fuels.

Etelä-Suomen aluehallintovirasto. 2013. Päättös Nro 258/2013/1 [viitattu 17.1.2014]. Saatavissa: http://www.avi.fi/documents/10191/56814/esavi_paatos_258_2013_1-2013-12-19.pdf/52b88648-bea1-49bc-91f3-c625ac55d8ec

Firsk, T., Kärmeniemi, T., Niemi, J., Pitkänen, H., Salonen, S., Silvo, S. & Vuoristo, H. 1992. Fosfori ja typpi vesien rehevöittäjinä – vaikutusten arviointi. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja – sarja A. Helsinki: Vesi- ja ympäristöhallitus.

Hach Lange. 2013a. Käyttöturvallisuustiedote. LCK 348 Phosphat/Phosphate [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: http://www.hach-lange.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK348%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/UYw-NR462Xe6tD0SZsLIURAQ218/M/ZBNokA

Hach Lange. 2013b. Käyttöturvallisuustiedote. LCK 349 Phosphat/Phosphate [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: http://www.hach-lange.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK349%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/TOoPv1d0S1zs-k9UHci0BvWfBwg/M/RqZHOQ

Hach Lange. 2013c. Käyttöturvallisuustiedote. LCK350 Phosphat/Phosphate [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: http://www.hach-lange.hr/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK350%252Epdf/lkz/HR/spkz/hr/TOKEN/6r5zM2xCnIasIyLzlk970EhuCrE/M/-APDTg

Hach Lange. 2014a. Confidence in your results: ADDISTA quality assurance [viitattu 15.4.2014]. Saatavissa: <http://www.hach-lange.com>

lan-

ge.se/view/HIPDFDownloadController;jsessionid=15E4617E266B47B53127950
C1467FD1A.worker2?mediaCode=82269

Hach Lange. 2014b. DR 2800 VIS Spectrophotometer [viitattu 29.1.2014]. Saatavissa: <http://www.hach-lange.co.uk/view/product/EU-LPV422.99.00001/DR%202800?productCode=EU-LPV422.99.00001>

Hach Lange. 2014c. Fast and cost effective digestion in 15 minutes [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: <https://www.hach-lange.co.uk/view/content/facetsearch?query=ht200s&type=Product>

Hach Lange. 2014d. Fast and cost effective digestion in 15 minutes. Esite [viitattu 27.1.2014]. Saatavissa: <http://www.hach-lange.co.uk/pdf/EU-LTV077;jsessionid=19954539EF0622FB16FC2F4594FC5B5A.worker2>

Hach Lange 2014e. Hach Lange cuvette tests: Minimum amounts of reagents, maximum safety [viitattu 9.4.2014]. Saatavissa: <https://www.hach-lange.co.uk/view/product/EU-LCK349/?productCode=EU-LCK349>

Hach Lange. 2014f. Käyttöturvallisuustiedote. LCK138 LatoN [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: [http://www.hach-](http://www.hach-lan-ge.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK138%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/g5ITaLj9ThpDmWf4cWH56CG0WKg/M/mUG43Q)

lan-

ge.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK138%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/g5ITaLj9ThpDmWf4cWH56CG0WKg/M/mUG43Q

Hach Lange. 2014g. Käyttöturvallisuustiedote. LCK238 LatoN [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: [http://www.hach-](http://www.hach-lan-ge.hr/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK238%252Epdf/lkz/HR/spkz/hr/TOKEN/r6nXQKjxrDqBYJawqYyw45pa4Bo/M/-vTGyA)

lan-

ge.hr/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK238%252Epdf/lkz/HR/spkz/hr/TOKEN/r6nXQKjxrDqBYJawqYyw45pa4Bo/M/-vTGyA

Hach Lange. 2014h. Käyttöturvallisuustiedote. LCK304 Ammonium [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: [http://www.hach-](http://www.hach-lan-ge.se/view/HIPDFDownloadController;jsessionid=15E4617E266B47B53127950C1467FD1A.worker2?mediaCode=82269)

lan-

ge.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK304%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/liXWy4bLID-iXmgXMcg9-Xt9I-g/M/kN-eDw

Hach Lange. 2014i. Käyttöturvallisuustiedote. LCK338 LatoN [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: [http://www.hach-lan-](http://www.hach-lan-ge.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK338%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/zulFGQ8QoI0tOER-P4r-2E4T0yA/M/uBZDpA)

[ge.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK338%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/zulFGQ8QoI0tOER-P4r-2E4T0yA/M/uBZDpA](http://www.hach-lan-ge.ma/countrysites/action_q/download%3Bmsds/msds_document/fi%252FLCK338%252Epdf/lkz/MA/spkz/fr/TOKEN/zulFGQ8QoI0tOER-P4r-2E4T0yA/M/uBZDpA)

Hach Lange. 2014j. LatoN Total Nitrogen cuvette test 1-16 mg/L TNb [viitattu 26.2.2014]. Saatavissa: <https://www.hach-lange.co.uk/view/product/EU-LCK138/LATON?productCode=EU-LCK138#>

Hach Lange. 2014k. LCK304 Ammonium cuvette test 0.015-2.0 mg/L NH₄-N [viitattu 28.4.2014]. Saatavissa: <https://www.hach-lange.co.uk/view/product/EU-LCK304/?productCode=EU-LCK304>

Hach Lange. 2014l. Thermostat LT 200 for standard and special digestions. Esite [viitattu 17.1.2014]. Saatavissa: <https://www.hach-lange.co.uk/view/HIPDFDownloadController?mediaCode=80159>

Heinolan Flutingtehdas. 2011. Organisaatioprofiili [viitattu 18.10.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: <https://heinola-fluting-mill.weshare.storaenso.com/laatu-ymparisto-ttu-tuoteturvallisuus/toimintajärjestelmä-lyt/ohjeet-ja-muut-toiminnan-kuvaukset/liiketoiminnan-kuvaus/Documents/0%20Organisaatioprofiili%20HF%202011.pdf>

Heinolan Flutingtehdas. 2013. Tehtaan esittely 2013 [viitattu 28.10.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: <file:///fihflfs2.hfl.corp.storaenso.com/data/Tehtaan%20esittely>

Hynninen, P. 1992. Sellu- ja paperiteollisuuden typpipäästöt ja niiden vähentämismahdollisuudet. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja. Helsinki: Vesi- ja ympäristöhallitus.

- Hämäläinen, K. 2008. Työnopastusohje. Jätevesilaitoksen hoitaja [viitattu 18.10.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: [fi-le://fihflfs2.hfl.corp.storaenso.com/data/Laatujärjestelmä/Asiakirjat_LKK_2008/TyoJaOpOhje/Sellu/JV/HF-TOP%2061-22-171%20Jätevesilaitoksen%20hoitaja.doc](file:///fi-hflfs2.hfl.corp.storaenso.com/data/Laatujärjestelmä/Asiakirjat_LKK_2008/TyoJaOpOhje/Sellu/JV/HF-TOP%2061-22-171%20Jätevesilaitoksen%20hoitaja.doc)
- Hämäläinen K. 2013. Työnjohtaja. Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. Haastattelu 25.10.2013.
- Jaarinen, S. & Niiranen, P. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita.
- Järvinen, R. & Priha, M. 1991. Typpi jätevedessä ja vesistöissä, KCL tiedote 102. Espoo: Oy Keskuslaboratorio.
- Karjalainen, L. 2010. Tilastotieteen perusteet. Keuruu: Otavan kirjapaino Oy.
- Karttunen, E. 2004. Vesihuolto 2. Helsinki: Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry.
- Koivunen, S. 2003a. Jätevesipäästöjen vähentäminen. Ympäristölupahakemus. Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas.
- Koivunen, S. 2003b. Yhteenvedo ympäristölupahakemuksesta. Ympäristölupahakemus. Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas.
- Lehtonen, P. & Sihvonen, M. 2004. Laboratorioalan analyttinen kemia. Helsinki: Opetushallitus.
- Lehtonen, P. 2000. Kemian laskut laboratoriossa. Helsinki: Opetushallitus.
- Macherey-Nagel. 2013. Rapid Tests. Esite [viitattu 11.12.2013]. Saatavissa: ftp://ftp.mn-net.com/english/Flyer_Catalogs/Water_Analysis/Cat_Rapid_Tests_EN/Complete%20Cat%20Rapid%20Tests%20EN.pdf.
- Macherey-Nagel. 2014a. Digitalphotometer NANOCOLOR® 500 D [viitattu 29.1.2014]. Saatavissa: <http://www.mn->

net.com/StartpageWaterAnalysisTesting/NANOCOLOR/Photometers/Photometer
NANOCOLOR500D/tabid/4679/language/en-US/Default.aspx

Macherey-Nagel. 2014b. Käyttöturvallisuustiedote. NANOCOLOR Ammonium 3
[viitattu 8.4.2014]. Saatavissa: [ftp://ftp.mn-net.com/MSDS%20GHS/fi-
FI/9850/985003_fi-FI_GHS.pdf](ftp://ftp.mn-net.com/MSDS%20GHS/fi-FI/9850/985003_fi-FI_GHS.pdf)

Macherey-Nagel. 2014c. Käyttöturvallisuustiedote. NANOCOLOR total Nitrogen
22 [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa numerolla 985083 sivulta: [http://www.mn-
net.com/tabid/10787/default.aspx](http://www.mn-net.com/tabid/10787/default.aspx)

Macherey-Nagel. 2014d. Käyttöturvallisuustiedote. NANOCOLOR total Nitrogen
220 [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa numerolla 985088 sivulta: [http://www.mn-
net.com/tabid/10787/default.aspx](http://www.mn-net.com/tabid/10787/default.aspx)

Macherey-Nagel. 2014e. Käyttöturvallisuustiedote. NANOCOLOR total Phospha-
te 1 [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa numerolla 985076 sivulla: [http://www.mn-
net.com/tabid/10787/default.aspx](http://www.mn-net.com/tabid/10787/default.aspx)

Macherey-Nagel. 2014f. Käyttöturvallisuustiedote. NANOCOLOR total Phospha-
te 15 [viitattu 8.4.2014]. Saatavissa numerolla 985080 sivulla: [http://www.mn-
net.com/tabid/10787/default.aspx](http://www.mn-net.com/tabid/10787/default.aspx)

Macherey-Nagel. 2014g. NANOCOLOR® ortho- and total Phosphate 1 [viitattu
26.2.2014]. Saatavissa: <http://www.mn-net.com/tabid/4759/default.aspx>

Macherey-Nagel. 2014h. NANOCOLOR® ortho-and total Phosphate 50 [viitattu
30.1.2014]. Saatavissa: <http://www.mn-net.com/tabid/4758/default.aspx>

Metsäteollisuus. 2013. Metsäteollisuuden ympäristötilastot vuodelta 2012 [viitat-
tu 1.11.2013]. Saatavissa: <http://www.metsateollisuus.fi/mediabank/606.pdf>

Pouttu, T. 2007. Työohje. 322 Typpianalysaattori [viitattu 20.11.2013]. Saatavis-
sa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: fi-
le://fihflfs2.hfl.corp.storaenso.com/data/Laatujärjestelmä/Asiakirjat_LKK_2008/T
yoOhLab/LaiteJaKalibrOhj/Vesilab/HF-TYO%2062-03-
518%20322%20Typpianalysaattori.doc

Priha, M. 1993. Metsäteollisuuden jätevesien fosforikuormituksen vaikutus purkuvesistössä. KCL seloste 2066. Espoo: Oy Keskuslaboratorio.

Priha, M. 1998. Metsäteollisuusjäteveden typen ominaisuudet rehevöittävyyden kannalta. KCL seloste 2367. Espoo: Oy Keskuslaboratorio.

Riikonen, K. 2011. Työohje. Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen [viitattu 20.11.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: file:///C:/Users/.../StoraEnso.com/data/Laatujaestelmä/Asiakirjat_LKK_2008/TyöOhLab/Analyysiohj/Vesilab/Jvesi/HF-TYO%2062-03-203%20EpaorgJaOrgTyppi.doc

SFS 5505. 1988. Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu Kjeldahlmenetelmä. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. 2012. Analyysiohje. Veden kokonaisfosforin määrittäminen [viitattu 21.11.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: file:///C:/Users/.../StoraEnso.com/data/Laatujaestelmä/Asiakirjat_LKK_2008/TyöOhLab/Analyysiohj/Vesilab/Jvesi/HF-TYO%2062-03-204%20VedenKokFosfori.doc

Stora Enso Oyj. 2013. Perustiedot tehtaasta [viitattu 24.2.2014]. Saatavissa: <http://www.storaenso.com/about-us/mills/finland/heinola-fluting-mill/facts/Pages/perustiedot-tehtaasta.aspx>

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. 2013a. Analyysiohje. Ammoniumtypen määrittäminen [viitattu 20.11.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: file:///C:/Users/.../StoraEnso.com/data/Laatujaestelmä/Asiakirjat_LKK_2008/TyöOhLab/Analyysiohj/Vesilab/Jvesi/HF-TYO%2062-03-201%20Ammoniumtyppi.doc

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. 2013b. Hakemus ympäristöluvan tarkistamiseksi.

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. 2013c. Jätevesien tarkkailuohjelma.

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas. 2013d. Laiteohje. Polttolaitteen käyttö kokonaistypen määrittämisessä [viitattu 20.11.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä: fi-

le://fihflfs2.hfl.corp.storaenso.com/data/Laatujärjestelmä/Asiakirjat_LKK_2008/TyoOhLab/LaiteJaKalibrOhj/Vesilab/HF-TYO%2062-03-516%20PolttolaitKayttKokTypenMaarit.doc

Suvinmäki, M. 2013. Tuotteemme - näkymätön vahva vaikuttaja [viitattu 28.10.2013]. Saatavissa Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehtaan intranetissä:

<https://heinola-fluting-mill.weshare.storaenso.com/tervetuloa/tuotteemme/Pages/tuotteemme-nakymaton-vahva-vaikuttaja.aspx>

Turvatekniikan keskus. 2004. Painelaitteiden kunnossapito [viitattu 15.4.2014]. Saatavissa:

http://www.tukes.fi/tiedostot/painelaitteet/esitteet_ja_oppaat/painelaite-kunnossapito-opas.pdf.

LIITTEET

LIITE 1. Hach Langen kokonaistyyppitestin LCK138 -työohje

LIITE 2. Hach Langen kokonaistyyppitestin LCK238 -työohje

LIITE 3. Hach Langen kokonaistyyppitestin LCK338 -työohje

LIITE 4. Hach Langen kokonaisfosforitestin LCK349 -työohje

LIITE 5. Hach Langen kokonaisfosforitestin LCK348 -työohje

LIITE 6. Hach Langen kokonaisfosforitestin LCK350 -työohje

LIITE 7. Hach Langen ammoniumtyypitestin LCK304 -työohje

LIITE 8. Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestin 22 -työohje

LIITE 9. Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestin 220 -työohje

LIITE 10. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestin 1 -työohje

LIITE 11. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestin 15 -työohje

LIITE 12. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestin 50 -työohje

LIITE 13. Macherey-Nagelin ammoniumtyypitestin 3 -työohje

LIITE 14. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset

LIITE 15. Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset

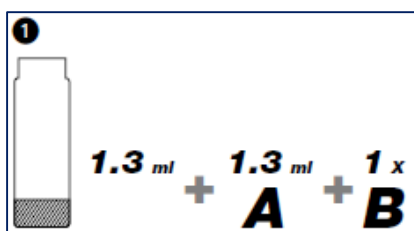
LIITE 16. Hach Langen kokonaistyyppivertailun tulokset

LIITE 17. SYKE:n pätevyyskokeen vertailutulokset

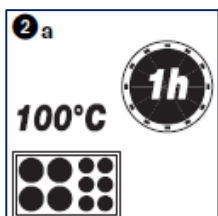
LIITE 18. Toistettavuusvertailun tulokset

LIITE 19. Työohjeet

LIITE 1. Hach Langen kokonaistyyppitestin LCK138 -työohje



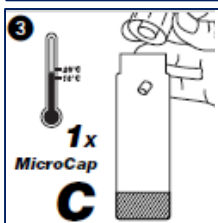
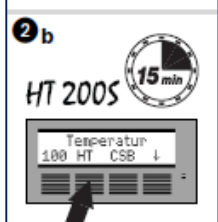
1. Add in quick succession to a dry reaction tube:
1.3 ml sample, 1.3 ml solution A (LCK 138 A), 1
tablet B (LCK 138/238/338 B)
Close immediately reaction tube. Do not invert.



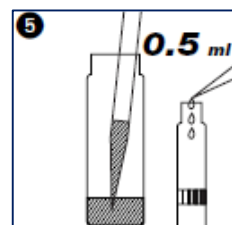
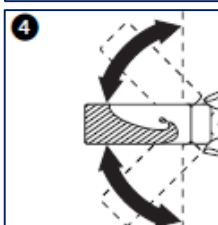
2. Heat immediately.

a) Thermostat: 60 min at 100°C

b) HT 200 S: in standard program HT for 15 min

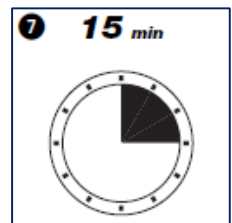
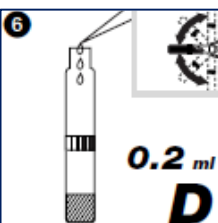


3. Cool down and add
1 MicroCap C
(LCK 138/238/338 C).



4. Close reaction tube and invert a few times
until the freeze-dried contents are fully re-
moved from the MicroCap C and all streaks
are vanished.

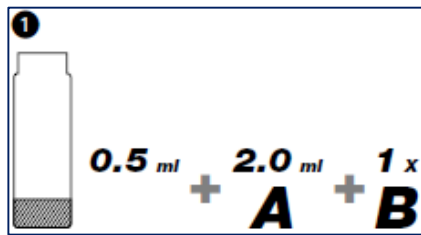
5. Pipette into the Cuvette Test:
0.5 ml digested sample.



6. Pipette 0.2 ml solution D (LCK 138/238/338
D).
Immediately close cuvette and invert a few
times until no more streaks can be seen

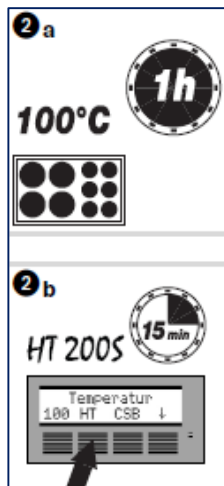
7. After 15 min thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

LIITE 2. Hach Langen kokonaistyyppitestin LCK238 -työohje



1. Add in quick succession to a dry reaction tube:
0.5 ml sample, 2.0 ml solution A (LCK 238 A), 1
tablet B (LCK 138/238/338 B)

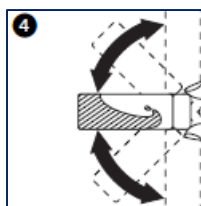
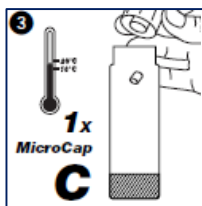
Close immediately reaction tube. Do not invert.



2. Heat immediately.

a) Thermostat: 60 min at 100°C

b) HT 200 S: in standard program HT for 15 min

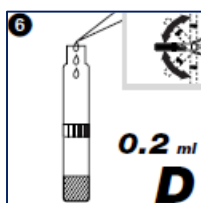
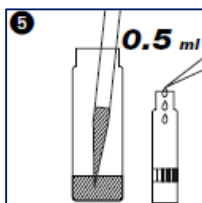


3. Cool down and add

1 MicroCap C

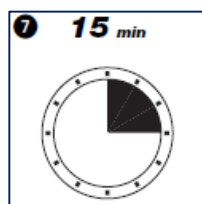
(LCK 138/238/338 C).

4. Close reaction tube and invert a few times
until the freeze-dried contents are fully removed
from the MicroCap C and all streaks are van-
ished.



5. Pipette into the Cuvette Test:

0.5 ml digested sample.

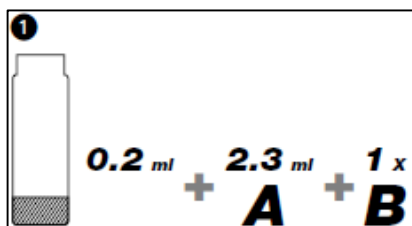


6. Pipette 0.2 ml solution D (LCK 138/238/338 D).

Immediately close cuvette and invert a few times until no more
streaks can be seen.

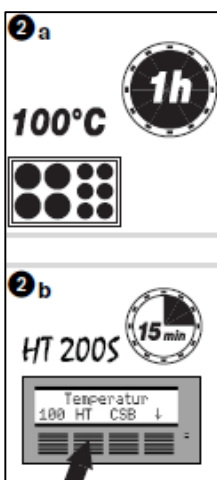
7. After 15 min thoroughly clean the outside
of the cuvette and evaluate.

LIITE 3. Hach Langen kokonaistyyppitestin LCK338 -työohje



1. Add in quick succession to a dry reaction tube: 0.2 ml sample, 2.3 ml solution A (LCK 338 A), 1 tablet B (LCK 138/238/338 B)

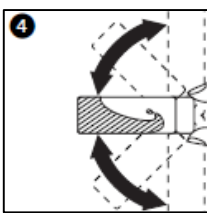
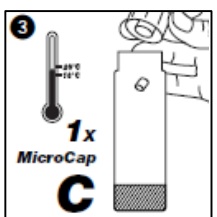
Close immediately reaction tube. Do not invert.



2. Heat immediately.

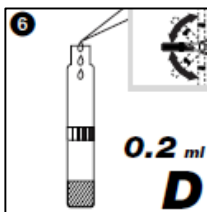
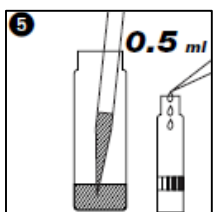
a) Thermostat: 60 min at 100°C

b) HT 200 S: in standard program HT for 15 min

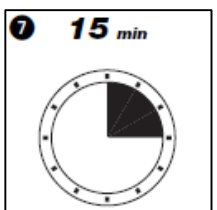


3. Cool down and add 1 MicroCap C (LCK 138/238/338 C).

4. Close reaction tube and invert a few times until the freeze-dried contents are fully removed from the MicroCap C and all streaks are vanished.



5. Pipette into the Cuvette Test: 0.5 ml digested sample.



6. Pipette 0.2 ml solution D (LCK 138/238/338 D).

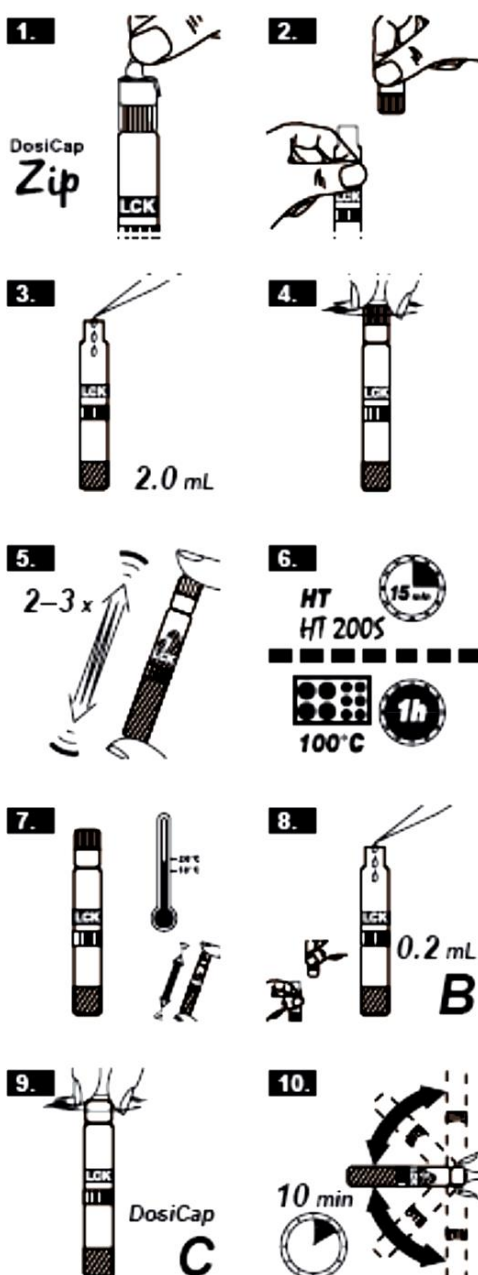
Immediately close cuvette and invert a few times until no more streaks can be seen.

7. After 15 min thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

LIITE 4. Hach Langen kokonaisfosforitestin LCK349 -työohje

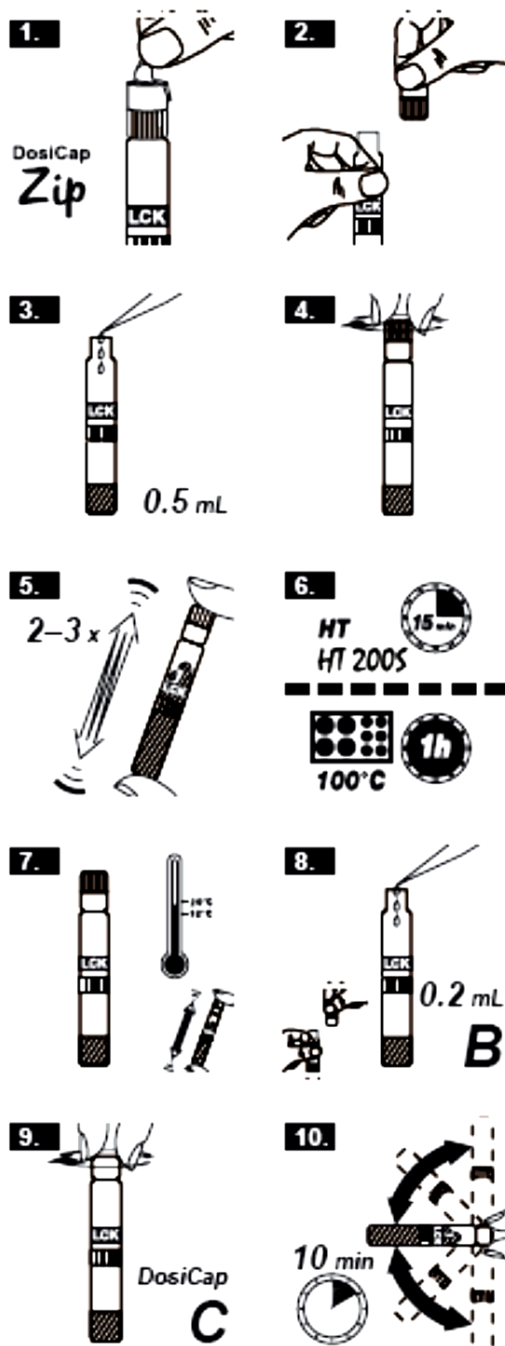
LCK 349 – $\text{PO}_4\text{-P}$ / PO_4 / P_2O_5

EN



- 1.** Carefully remove the foil from the screwed-on DosiCap Zip.
- 2.** Unscrew the DosiCap Zip.
- 3.** Pipette 2.0 mL sample.
- 4.** Screw the DosiCap Zip back *tightly*, fluting at the top.
- 5.** Shake firmly.
- 6.** Heat in the thermostat.
HT 200 S: in standard program HT for 15 min
Thermostat: 60 min at 100°C
- 7.** Allow to cool to room temperature. Shake firmly.
- 8.** Pipette into the cooled cuvette: 0.2 mL Reagent B (LCK 349 B). Close Reagent B *immediately* after use.
- 9.** Screw a *grey* DosiCap C (LCK 349 C) onto the cuvette.
- 10.** Invert a few times. After 10 min invert a few times more, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

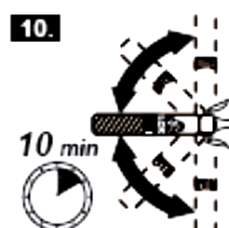
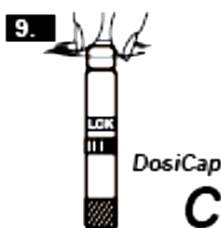
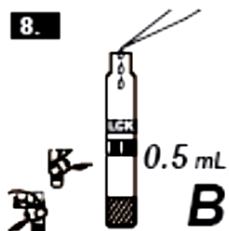
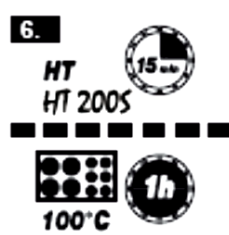
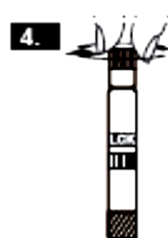
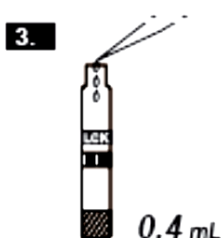
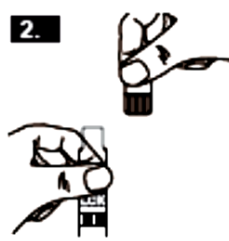
LIITE 5. Hach Langen kokonaisfosforitestin LCK348 -työohje

LCK 348 – $\text{PO}_4\text{-P}$ / PO_4 / P_2O_5 

EN

- 1.** Carefully remove the foil from the screwed-on DosiCap Zip.
- 2.** Unscrew the DosiCap Zip.
- 3.** Pipette 0.5 mL sample.
- 4.** Screw the DosiCap Zip back *tightly*; fluting at the top.
- 5.** Shake firmly.
- 6.** Heat in the thermostat.
HT 200 S: in standard program HT for 15 min
Thermostat: 60 min at 100°C
- 7.** Allow to cool to room temperature. Shake firmly.
- 8.** Pipette into the cooled cuvette: 0.2 mL Reagent B (LCK 348 B). Close Reagent B *immediately* after use.
- 9.** Screw a *grey* DosiCap C (LCK 348 C) onto the cuvette.
- 10.** Invert a few times. After 10 min invert a few times more, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

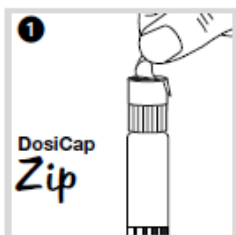
LIITE 6. Hach Langen kokonaisfosforitestin LCK350 -työohje

LCK 350 – $\text{PO}_4\text{-P} / \text{PO}_4 / \text{P}_2\text{O}_5$ 

EN

1. Carefully remove the foil from the screwed-on DosiCap Zip.
2. Unscrew the DosiCap Zip.
3. Pipette 0.4 mL sample.
4. Screw the DosiCap Zip back *tightly*; fluting at the top.
5. Shake firmly.
6. Heat in the thermostat.
HT 200 S: in standard program HT for 15 min
Thermostat: 60 min at 100°C
7. Allow to cool to room temperature. Shake firmly.
8. Pipette into the cooled cuvette: 0.5 mL Reagent B (LCK 350 B). Close Reagent B *immediately* after use.
9. Screw a grey DosiCap C (LCK 350 C) onto the cuvette.
10. Invert a few times. After 10 min invert a few times more, thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

LIITE 7. Hach Langen ammoniumtyypitestin LCK304 -työohje



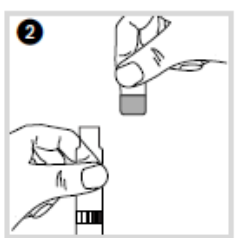
Siegelfolie von dem aufgeschraubten **DosiCap® Zip** **vorsichtig** abziehen.

Enlevez **délicatement** la feuille de protection du **DosiCap Zip** détachable.

Rimuovere **con attenzione** il foglio di alluminio.

Afdekfolie **voorzichtig** verwijderen.

Carefully remove the foil from the screwed-on **DosiCap Zip**.



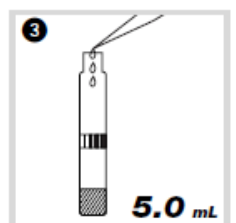
DosiCap® Zip abschrauben.

Dévissez le **DosiCap Zip**.

Svitare il **DosiCap Zip**.

DosiCap Zip afschroeven.

Unscrew the **DosiCap Zip**.



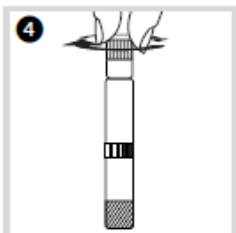
5.0 mL Probe pipettieren.

Pipetter **5.0 mL** d'échantillon.

Pipettare **5.0 mL** di campione.

5.0 mL monster pipetteren.

Pipette **5.0 mL** sample.



Sofort DosiCap® Zip aufschrauben;
Riffelung oben.

Vissez **immédiatement** le **DosiCap Zip**;
dirigeant le cannelage vers le haut.

Avvitare **subito** il **DosiCap Zip**;
scanalatura esterna verso l'alto.

Onmiddellijk DosiCap Zip opschroeven;
geribbelde zijde naar boven.

Immediately screw the **DosiCap Zip** back;
fluting at the top.



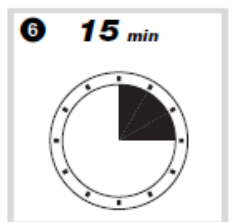
Kräftig schütteln.

Secouer énergiquement.

Agitare energicamente.

Krachtig schudden.

Shake firmly.



Nach **15 min** Küvette außen gut säubern
und auswerten.


Attendre **15 min**, bien nettoyer l'extérieur
de la cuve et mesurer.

Dopo **15 min** pulire bene la cuvetta
esternamente e leggere.


Na **15 min** het kuwet van buiten goed
reinigen en meten.


After **15 min** thoroughly clean the outside
of the cuvette and evaluate.

LIITE 8/1. Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestin 22 -työohje

**Method(e):**

0831

**1. Aufschluss / Digestion**
Fusion / Disgregación

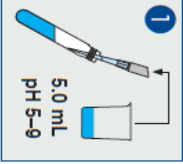


gesamt-Stickstoff TN_b 22 / total Nitrogen / Azote total / Nitrógeno total

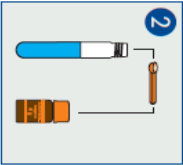
20–80 %:

0.5 4.8 17.7 22.0 mg/L N

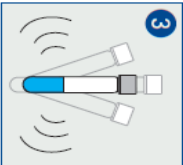
REF 985 08

**1**

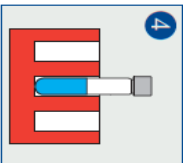
Probe / Sample
Échant / Muestra

**2**

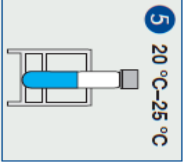
Orange
Naranja

**3**

Schütteln / Shake
Agitar / Agitar

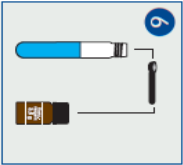
**4**

120 °C / 30 min
100 °C / 1 h

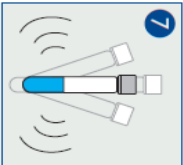
**5**

20 °C–25 °C

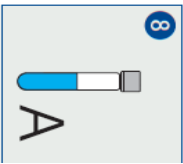
Abkühlen / Cool
Refroidir / Enfriar

**6**

Schwarz
Black / Noir / Negro

**7**


Schütteln / Shake
Agitar / Agitar

**8**

A


Lösung / Solution
Solución

LIITE 8/2. Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestin 22 -työohje




Method(e):

0831



2. Analyse / Analysis



www.mn-niel.com


gesamt-Stickstoff TN_p 22 / total Nitrogen / Azote total / Nitrogeno total

20-80 %:

0.5 4.8

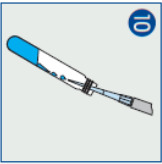
17.7 22.0 mg/L N

REF 985 083



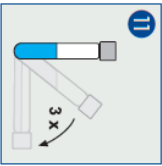
9

500 µL A




10

500 µL R2




11

Schwenken / Invert
Brandir / Ondear



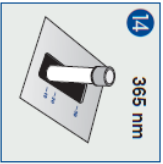
12

Säubern / Clean
Nettoyer / Limpiar



13

10 00 min




14

365 nm

Messen / Measure
Mesurer / Medir

LIITE 9/1. Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestin 220 -työohje



Method(e):

20–80 %:

5


48

177


220 mg/L N

0881

5–220 mg/L N



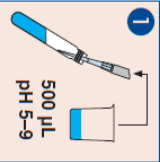
1. Aufschluss / Digestion
Fusion / Disgregación



www.mn-nrel.com

REF 985 088

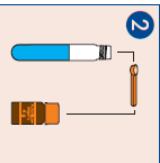
1/2



1

Probe / Sample
Echant. / Muestra

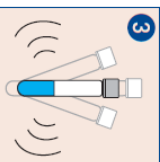
500 µL
pH 5–9



2

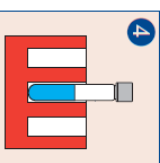
Naranja

Orange



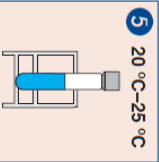
3

Schütteln / Shake
Agitar / Agitar



4

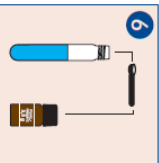
120 °C / 30 min
100 °C / 1 h



5

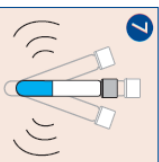
Abkühlen / Cool
Refróidir / Enfriar

20 °C–25 °C



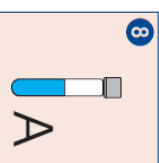
6

Schwarz
Black / Noir / Negro



7

Schütteln / Shake
Agitar / Agitar




8

Lösung / Solution
Solución

A

LIITE 9/2. Macherey-Nagelin kokonaistyyppitestin 220 -työohje


**gesami-Stickstoff TN_p 220 / total Nitrogen / Azote total / Nitrogeno total**


Method(e):
20–80 %:


0881
5–220 mg/L N

2. Analyse / Analysis
Analisis

548177220 mg/L N

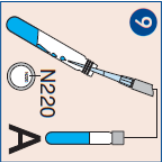

N220

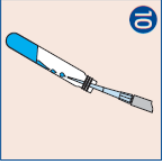

N220

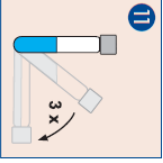

www.mn-nagel.com


REF 985 088


2/2


**9**
500 µL A

**10**
500 µL R2

**11**
Schwenken / Invert
Brandir / Ondear

**12**
Säubern / Clean
Nettoyer / Limpiar

**13**
10'00 min

**14**
365 nm
Messen / Measure
Mesurer / Medir

LIITE 10. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestin 1 -työohje

gesamt-Phosphat 1

total Phosphate / Fosfato total

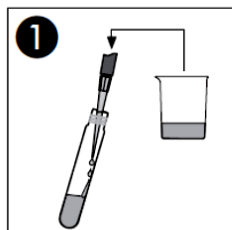
Test 0-76

REF 985 076

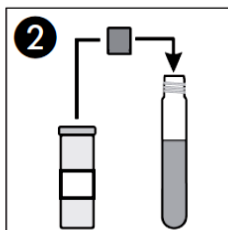
**Rundküvettest / Tube test****Test en cuves rondes / Prueba en cubeta cilíndrica****690 nm**

Method(e) / Método

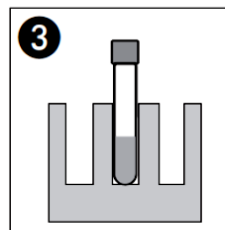
0.05–1.50 mg/L P

0.2–5.0 mg/L PO₄³⁻**0761****0762**

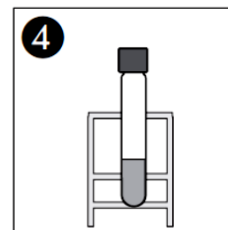
1
4.0 mL Probe
Sample
Echantillon
Muestra



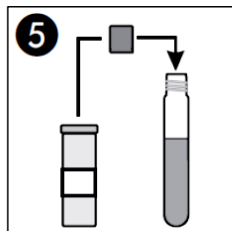
2
1 x **NANOFIX R2**



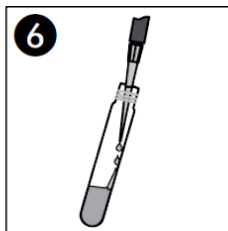
3
120 °C / 30 min
oder / or / ou / o
100 °C / 1 h



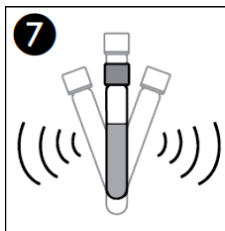
4
Abkühlen lassen
Allow to cool
Laisser refroidir
Dejar enfriar



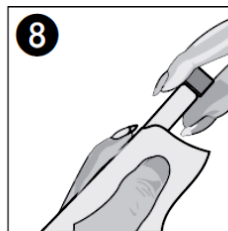
5
1 x **NANOFIX R3**



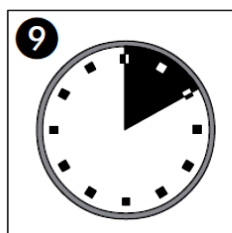
6
200 µL R4



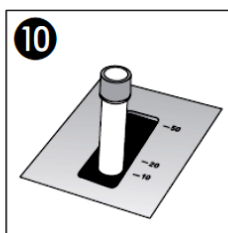
7
Schütteln
Shake
Agiter
Agitar



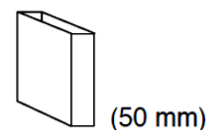
8
Säubern
Clean
Nettoyer
Limpiar



9
10'00 min



10
Messung
Measurement
Mesure
Medición



Method(e) / Método

0.010–0.800 mg/L P

17610.03–2.50 mg/L PO₄³⁻**1762**

siehe Gebrauchsanweisung / see instructions for use /
voir mode d'emploi / ver instrucciones de uso

LIITE 11. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestin 15 -työohje

gesamt-Phosphat 15

total Phosphate / Fosfato total

Test 0-80

REF 985 080


Rundküvettentest / Tube test
Test en cuves rondes / Prueba en cubeta cilíndrica

690 nm

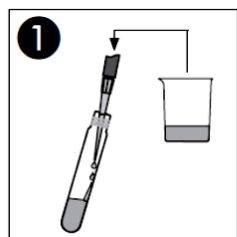
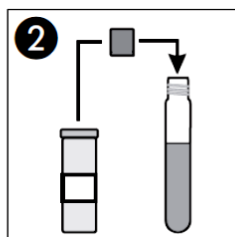
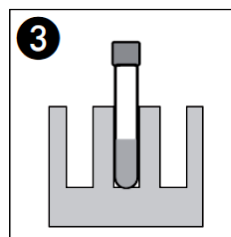
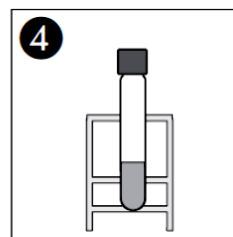
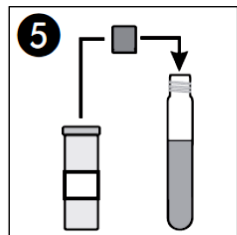
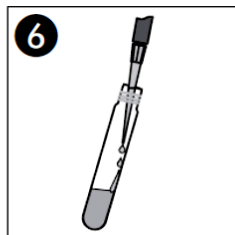
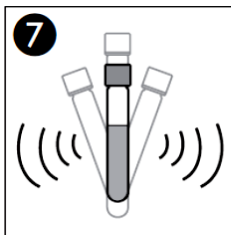
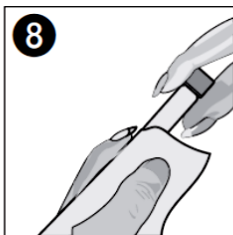
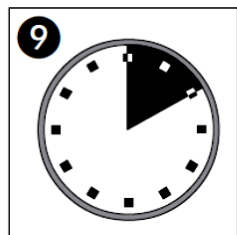
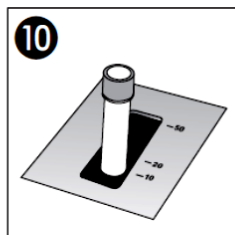
Method(e) / Método

0801

0802

0803

0.30–15.00 mg/L P

1.0–45.0 mg/L PO_4^{3-} 0.7–34.5 mg/L P_2O_5 
500 µL Probe
 Sample
 Echantillon
 Muestra

1 x NANOFIX R2

120 °C / 30 min
 oder / or / ou / o
100 °C / 1 h

 Abkühlen lassen
 Allow to cool
 Laisser refroidir
 Dejar enfriar

1 x NANOFIX R3

200 µL R4

 Schütteln
 Shake
 Agiter
 Agitar

 Säubern
 Clean
 Nettoyer
 Limpiar

10'00 min

 Messung
 Measurement
 Mesure
 Medición

LIITE 12. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestin 50 -työohje

gesamt-Phosphat 50

total Phosphate / Fosfato total

Test 0-79

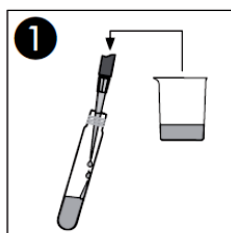
REF 985 079

**Rundküvettest / Tube test****Test en cuves rondes / Prueba en cubeta cilíndrica****436 nm**

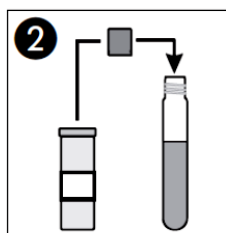
Method(e) / Método

0791**0792****0793**

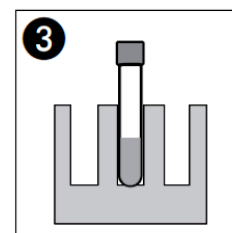
10.0–50.0 mg/L P
 30–150 mg/L PO_4^{3-}
 23–110 mg/L P_2O_5



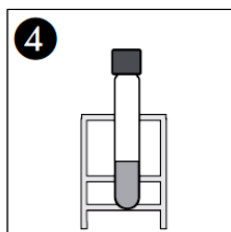
4.0 mL Probe
 Sample
 Echantillon
 Muestra



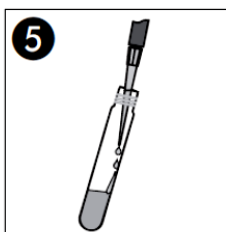
1 x NANOFIX R2



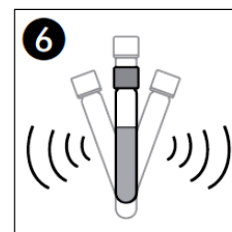
120 °C / 30 min
 oder / or / ou / o
100 °C / 1 h



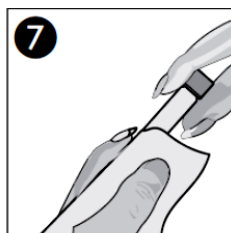
Abkühlen lassen
 Allow to cool
 Laisser refroidir
 Dejar enfriar



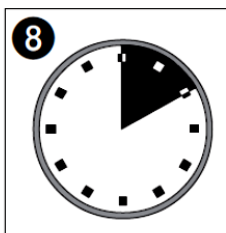
1.0 mL R3



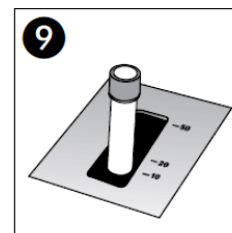
Schütteln
 Shake
 Agiter
 Agitar



Säubern
 Clean
 Nettoyer
 Limpiar



10'00 min



Messung
 Measurement
 Mesure
 Medición

LIITE 13. Macherey-Nagelin ammoniumtyppitesti 3 -työohje

MACHEREY-NAGEL

MN

NANOCOLOR® Ammonium 3 / Ammonio

Method(e):

0031

0.04 - 2.30 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$

0032

0.05 - 3.00 mg/l NH_4^+

0033

0.05 - 3.00 mg/l NH_3

REF 985 003

1

Probe / Sample
Echant. / Muestra

2

1 x **NANOFIX R2**

3

Schütteln / Shake
Agiter / Agitar

4

Säubern / Clean
Nettoyé / Limpiar

5

15:00 min

6

690 nm

Messen / Measure
Mesurer / Medir

LIITE 14/1. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset

TAULUKKO 1. Hach Langen kokonaisfosforitestien määrittämisalueet

Putki	Määrittämisalue (mg/l P)
LCK349	0,05 - 1,50
LCK348	0,50 - 5,0
LCK350	3,0 - 20

TAULUKKO 2. Puhdasvesikanaali

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	349	0,07	0,05
2	349	0,08	0,06
3	349	0,11	0,13
4	349	0,06	0,06
5	349	0,07	0,05
6	349	<0,05	0,04
7	349	0,23	0,16
8	349	0,15	0,08
9	349	0,07	0,07
10	349	0,47	0,18

TAULUKKO 3. Yhteiskanaali

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	349	0,13	0,14
2	349	0,13	0,12
3	349	0,58	0,62
4	349	0,23	0,22
5	349	0,40	0,44
6	349	0,06	0,07
7	349	0,06	0,06
8	349	<0,05	0,04
9	349	0,06	0,07
10	349	0,12	0,14

LIITE 14/2. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset

TAULUKKO 6. Ilmastusallas liokoinen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	348	0,71	0,71
2	348	1,2	1,2
3	349	0,72	0,60
4	348	1,6	1,4
5	348	1,3	1,5
6	348	2,1	1,7
7	348	1,2	1,1
8	349	0,17	0,33
9	349	0,46	0,90
10	348	1,5	1,4

TAULUKKO 5. Ilmastusallas kokonainen laimennoksella 1:10

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	348	14	15
2	348	15	15
3	348	15	15
4	348	15	15
5	348	13	14
6	348	14	13
7	348	15	14
8	348	15	14
9	348	15	14
10	348	9,8	9,1

TAULUKKO 6. Jälkiselkeyttimen kirkaste liukoinen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	348	1,1	1,2
2	348	1,6	1,7
3	348	1,3	1,1
4	348	1,8	1,7
5	348	1,7	1,9
6	348	2,0	1,7
7	348	1,6	1,8
8	348	0,69	0,70
9	348	1,3	1,2
10	348	0,96	0,95

LIITE 14/3. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset

TAULUKKO 7. Jälkiselkeyttimen kirkaste kokonainen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	350	6,9	7,4
2	350	4,1	4,7
3	348	2,8	2,9
4	350	6,9	6,7
5	350	3,0	3,2
6	350	6,2	6,0
7	348	2,9	3,1
8	350	7,3	6,4
9	350	6,8	8,4
10	350	5,9	8,2

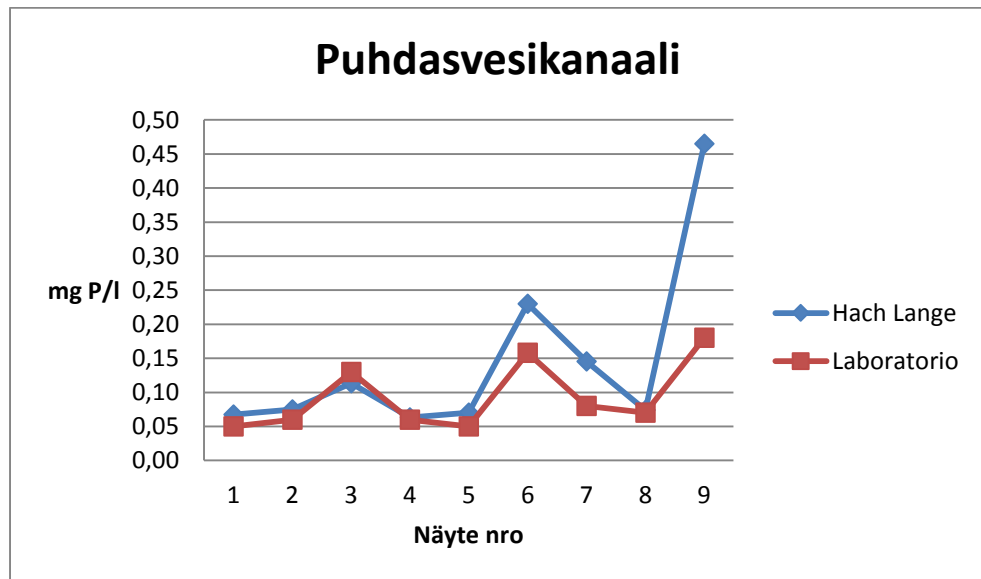
TAULUKKO 8. Flotaation kirkaste liukoinen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	348	0,93	0,92
2	348	1,2	1,2
3	349	0,52	0,67
4	348	1,2	1,2
5	348	1,3	1,4
6	348	1,5	1,4
7	348	1,5	1,5
8	349	0,19	0,37
9	349	0,53	0,95
10	348	1,3	1,3

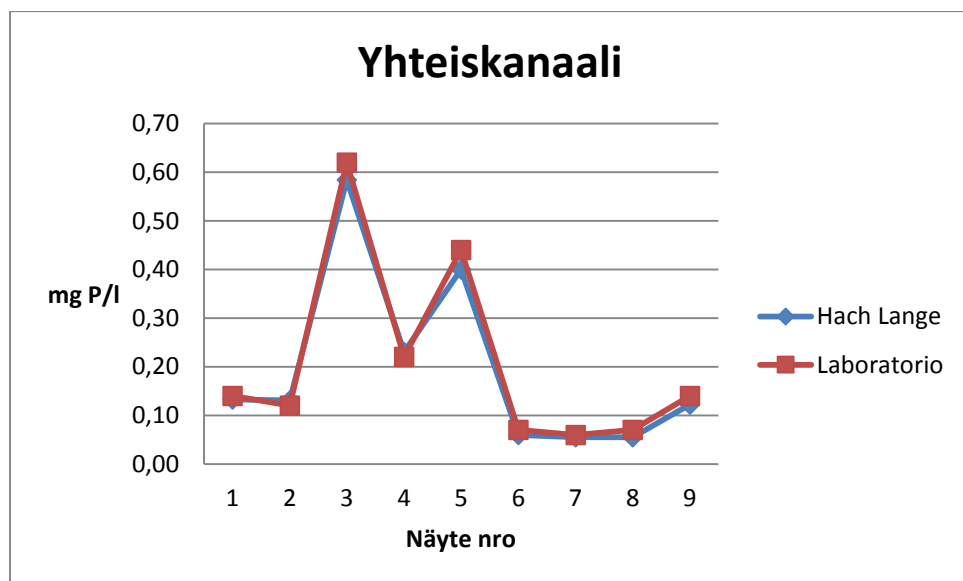
TAULUKKO 9. Flotaation kirkaste kokonainen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	348	0,96	1,1
2	348	1,30	1,3
3	349	0,61	0,79
4	348	1,71	1,7
5	348	1,42	1,7
6	348	1,80	1,7
7	348	1,61	1,6
8	349	0,20	0,53
9	349	0,74	1,3
10	348	1,48	1,5

LIITE 14/4. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset

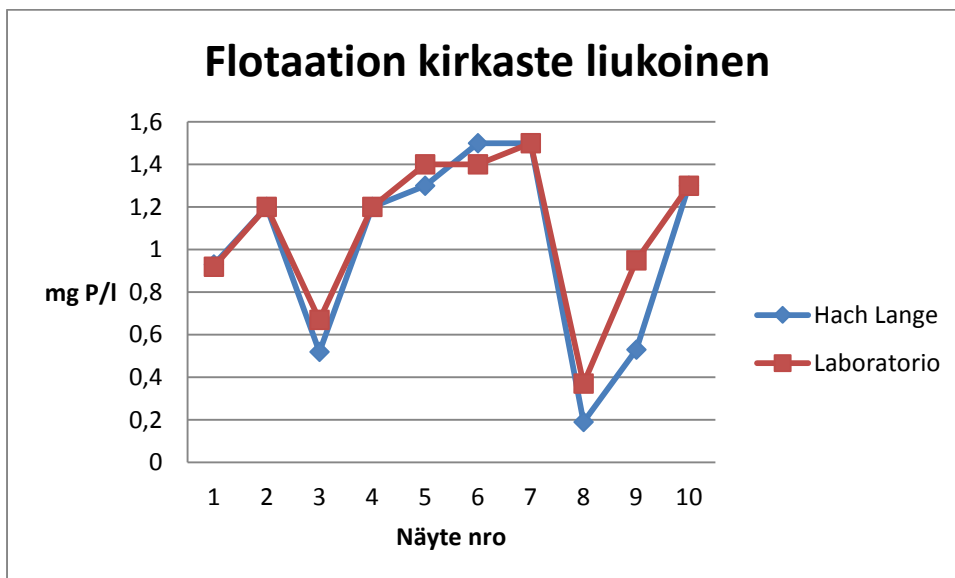


KUVIO 1. Kokonaisfosforivertailu puhdasvesikanaalin näytteestä

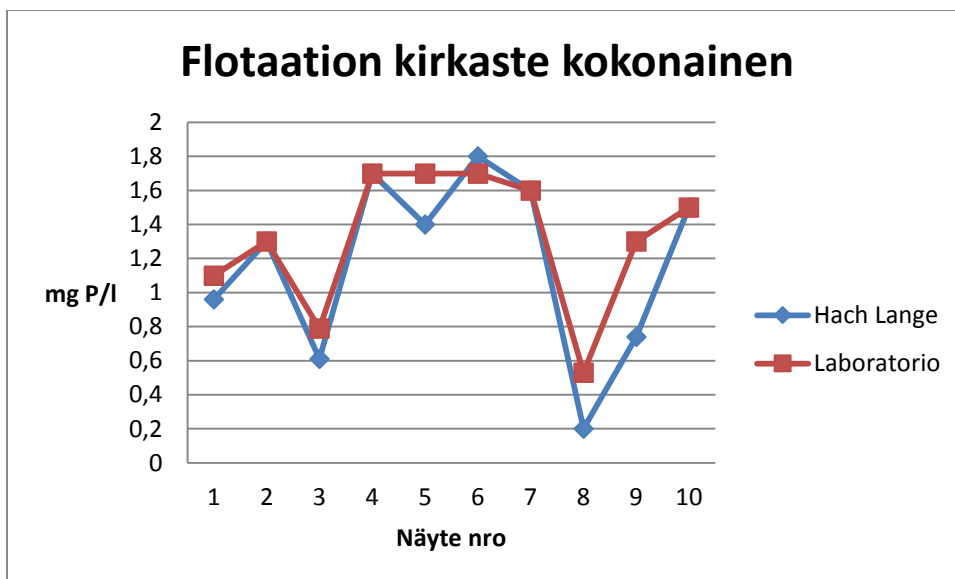


KUVIO 2. Kokonaisfosforivertailu yhteiskanaalin näytteestä

LIITE 14/5. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset

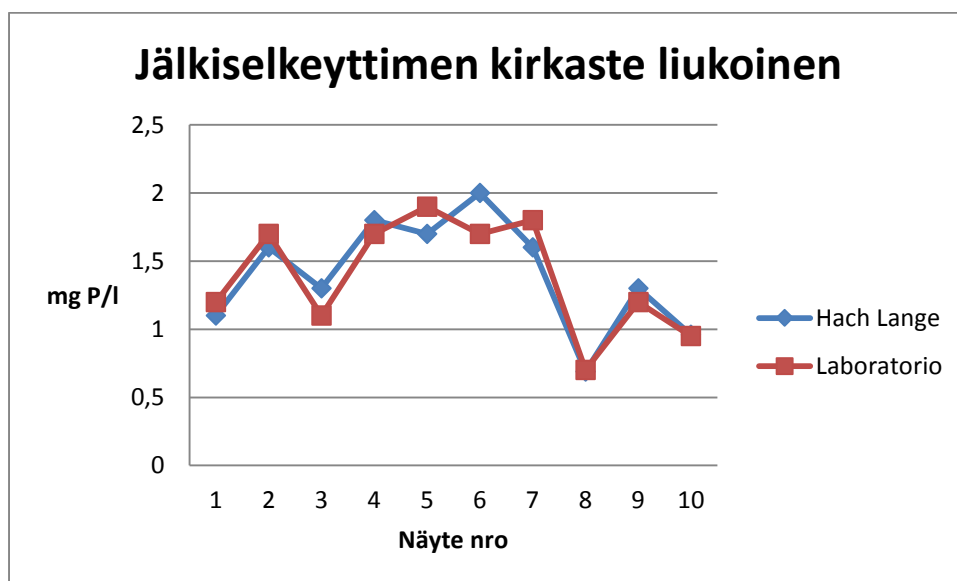


KUVIO 3. Kokonaisfosforivertailu flotaation kirkasteen liukoisesta näytteestä

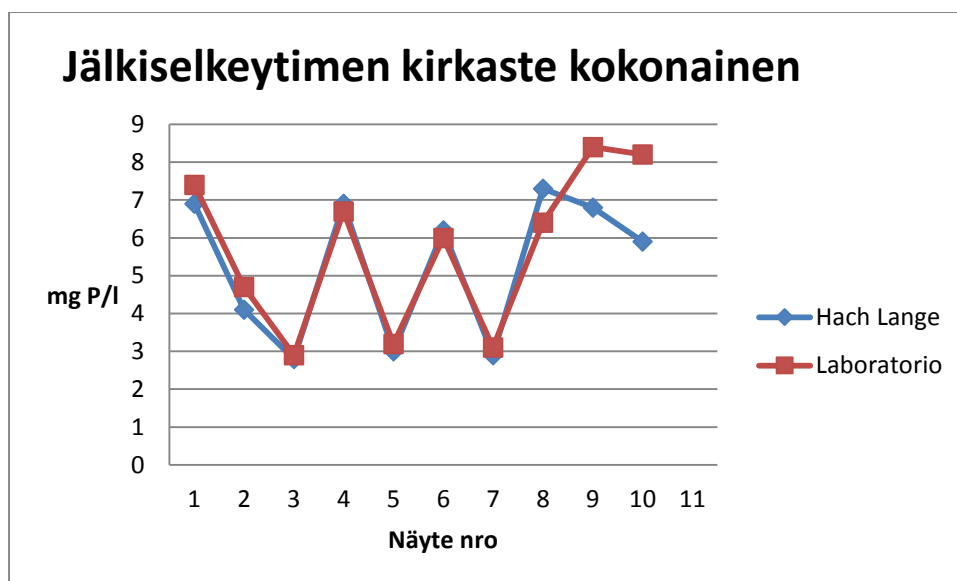


KUVIO 4. Kokonaisfosforivertailu flotaation kirkasteen kokonaisesta näytteestä

LIITE 14/6. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset

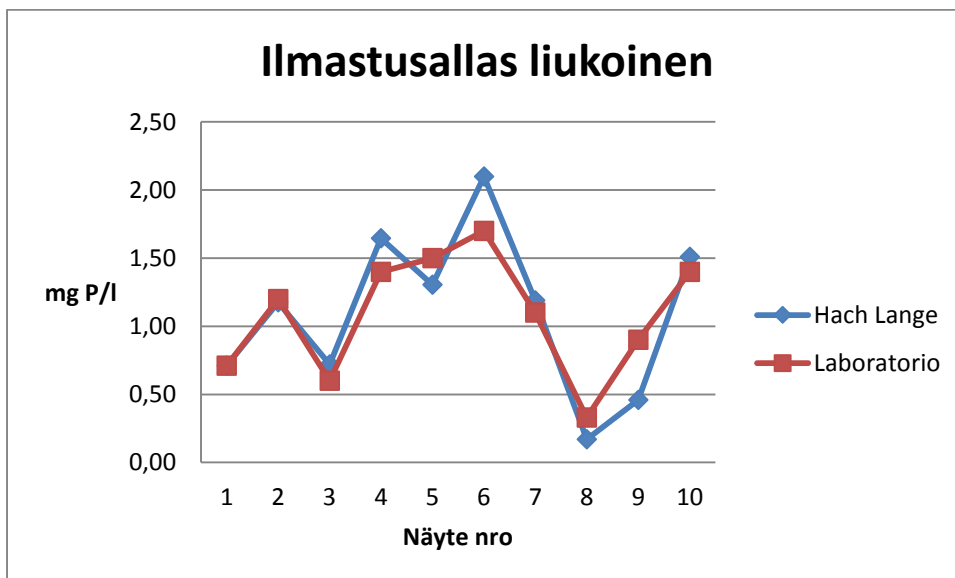


KUVIO 5. Kokonaisfosforivertailu jälkiselkeyttimen kirkasteen liukoisesta näytteestä

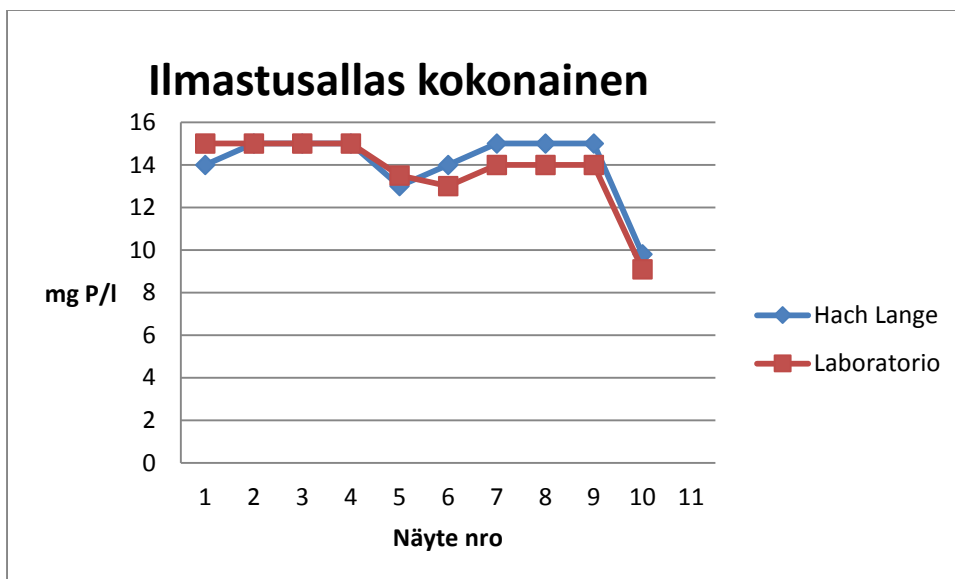


KUVIO 6. Kokonaisfosforivertailu jälkiselkeyttimen kirkasteen kokonaisesta näytteestä

LIITE 14/7. Hach Langen kokonaisfosforivertailun tulokset



KUVIO 7. Kokonaisfosforivertailu ilmastusaltaan liukoisesta näytteestä



KUVIO 8. Kokonaisfosforivertailu ilmastusaltaan kokonaisesta näytteestä

LIITE 15/1 Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset

TAULUKKO 10. Macherey-Nagelin kokonaisfosforitestien määrittämisalueet

Putki	Määrittämisalue (mg/l P)
NANOCOLOR® ortho- and total-Phosphate 1	0,05 - 1,50
NANOCOLOR® ortho- and total-Phosphate 15	0,30 - 15,00

TAULUKKO 11. Puhdasvesikanaali

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	1	<0,05	0,06
2	1	<0,05	0,05
3	1	0,08	0,13
4	1	<0,05	0,06
5	1	<0,05	0,05
6	1	<0,05	0,04
7	1	0,23	0,16
8	1	<0,05	0,08
9	1	<0,05	0,07
10	1	0,16	0,18

TAULUKKO 12. Yhteiskanaali

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	1	<0,05	0,06
2	1	<0,05	0,05
3	1	0,08	0,13
4	1	<0,05	0,06
5	1	<0,05	0,05
6	1	<0,05	0,04
7	1	0,23	0,16
8	1	<0,05	0,08
9	1	<0,05	0,07
10	1	0,16	0,18

LIITE 15/2. Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset

TAULUKKO 13. Ilmastusallas liukoinen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	15	1,0	1,2
2	15	1,5	1,4
3	15	1,7	1,5
4	15	1,8	1,7
5	15	0,94	1,1
6	1	0,32	0,33
7	15	0,72	0,90
8	15	1,4	1,4
9	15	2,4	2,5
10	15	2,2	2,2

TAULUKKO 14. Ilmastusallas kokonainen

	Putki	Laimennos	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	15	kok.	14	15
2	15	1:2	17	15
3	15	1:2 & 1:4	17	15
4	15	1:2 & 3:4	17	15
5	15	kok. & 1:10	14	14
6	15	1:10	14	13
7	15	1:10	15	14
8	15	1:10	15	14
9	15	1:10	16	14
10	15	1:10	9,1	9,1

TAULUKKO 15. Jälkiselkeyttimen kirkaste liukoinen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	15	1,1	0,96
2	15	1,6	1,7
3	15	1,6	1,7
4	15	2,1	1,9
5	15	1,8	1,7
6	15	2,0	1,8
7	15	0,53	0,70
8	15	1,2	1,2
9	15	0,85	0,95
10	15	0,45	0,67

LIITE 15/3. Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset

TAULUKKO 16. Jälkiselkeyttimen kirkaste kokonainen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	15	1,1	0,89
2	15	1,4	1,3
3	15	1,7	1,7
4	15	1,9	1,7
5	15	1,9	1,7
6	15	2,0	1,6
7	1	0,43	0,53
8	15	1,3	1,3
9	15	1,6	1,5
10	15	2,8	2,9

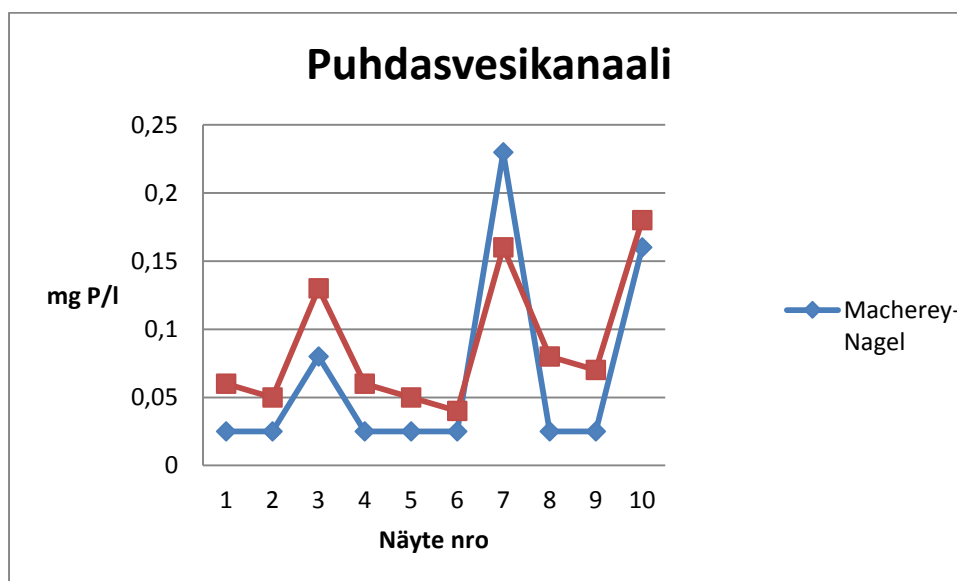
TAULUKKO 17. Flotaation kirkaste liukoinen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	15	0,63	0,66
2	15	1,2	1,2
3	15	1,2	1,2
4	15	1,4	1,4
5	15	1,5	1,4
6	1	1,4	1,5
7	1	0,38	0,37
8	15	0,81	0,95
9	15	1,3	1,3
10	15	2,4	2,5

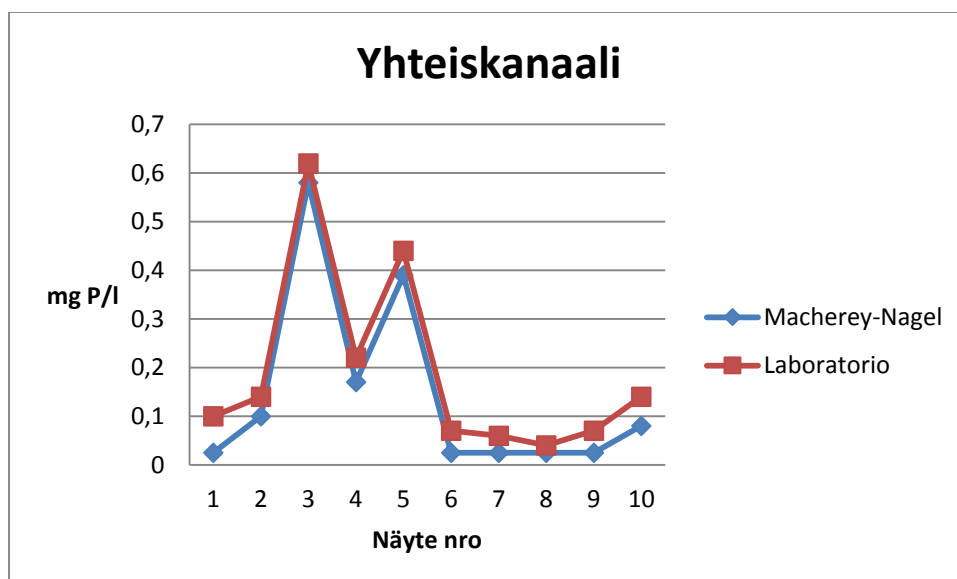
TAULUKKO 18. Flotaation kirkaste kokonainen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	15	1,1	0,89
2	15	1,4	1,3
3	15	1,7	1,7
4	15	1,9	1,7
5	15	1,9	1,7
6	15	2,0	1,6
7	1	0,43	0,53
8	15	1,3	1,3
9	15	1,6	1,5
10	15	2,8	2,9

LIITE 15/4. Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset

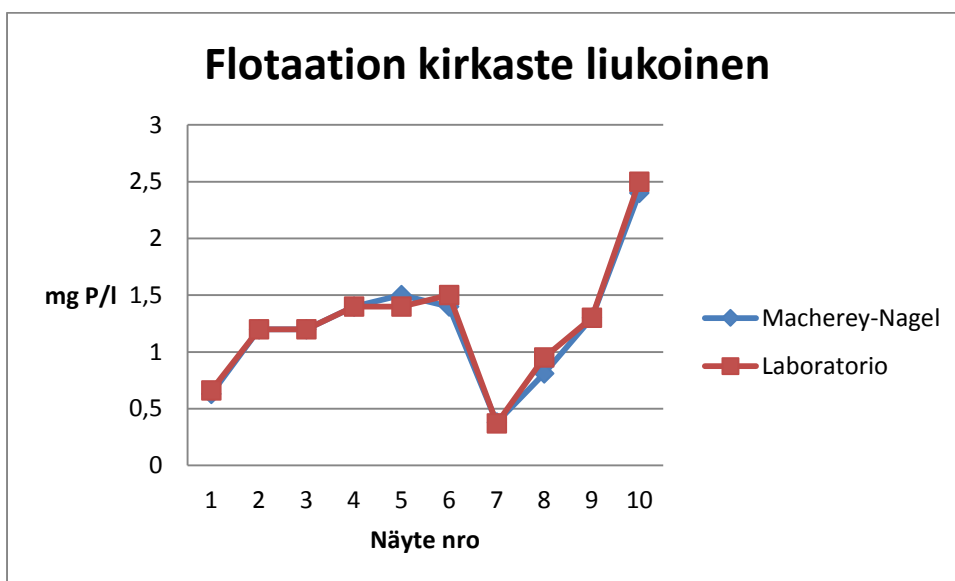


KUVIO 9. Kokonaisfosforivetaulu puhdasvesikanaalin näytteestä (osa arvoista alle määrittäysrajan, jolloin käytetty arvoa 0,025 mg P/l)

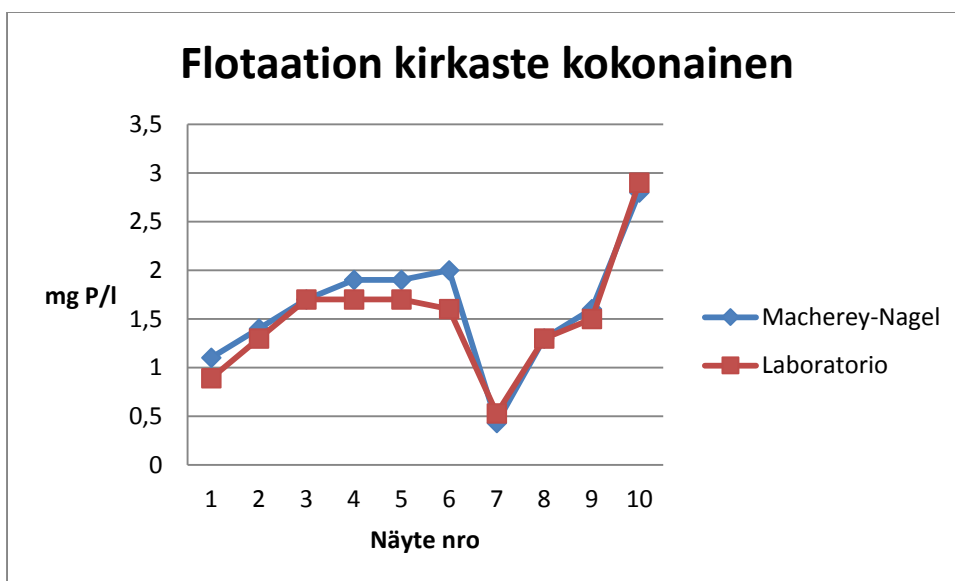


KUVIO 10. Kokonaisfosforivetaulu yhteiskanaalin näytteestä (osa arvoista alle määrittäysrajan, jolloin käytetty arvoa 0,025 mg P/l)

LIITE 15/5. Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset

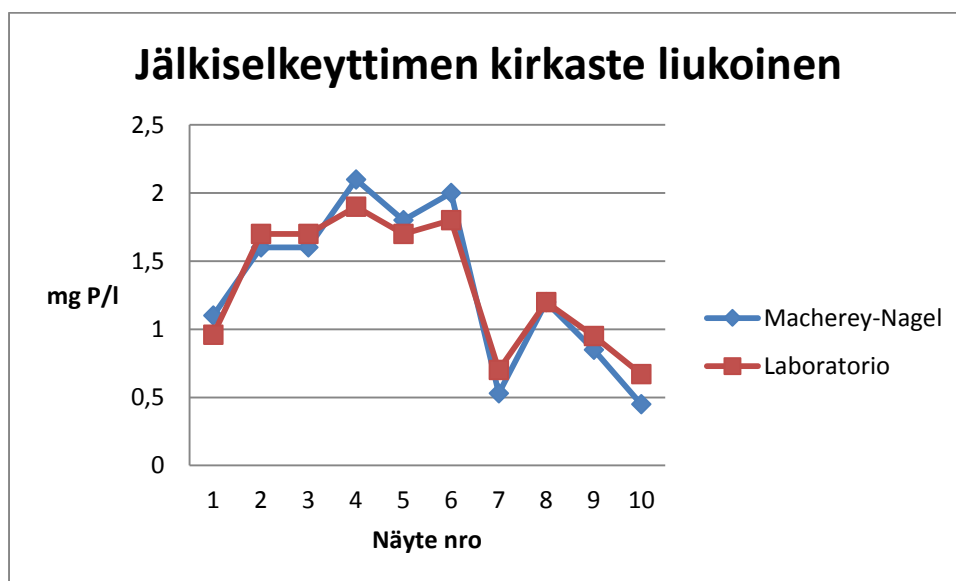


KUVIO 11. Kokonaisfosforivertailu flotaation kirkasteen liukoisesta näytteestä

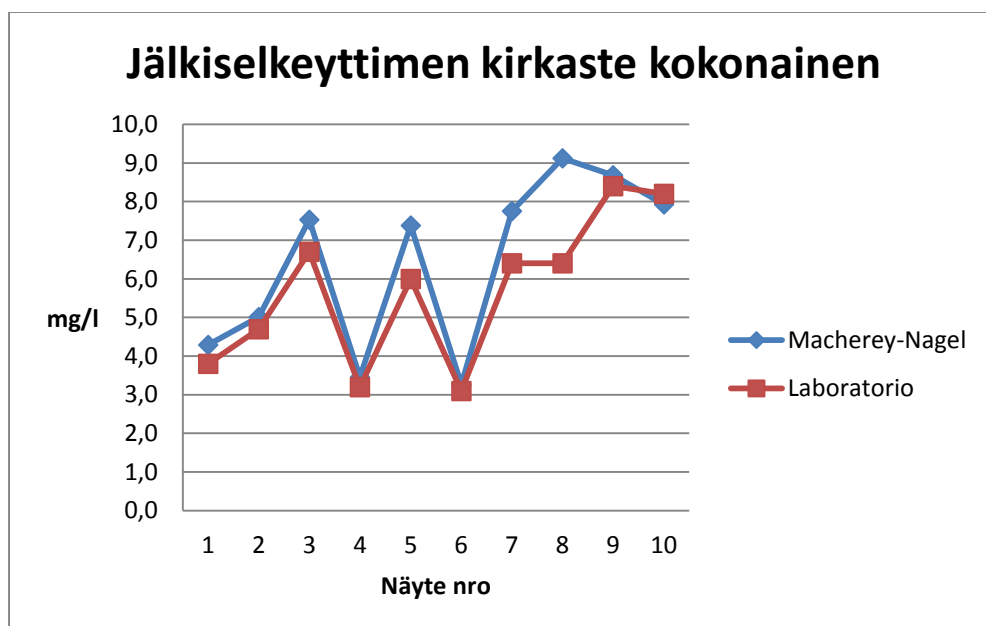


KUVIO 12. Kokonaisfosforivertailu flotaation kirkasteen kokonaisesta näytteestä

LIITE 15/6. Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset

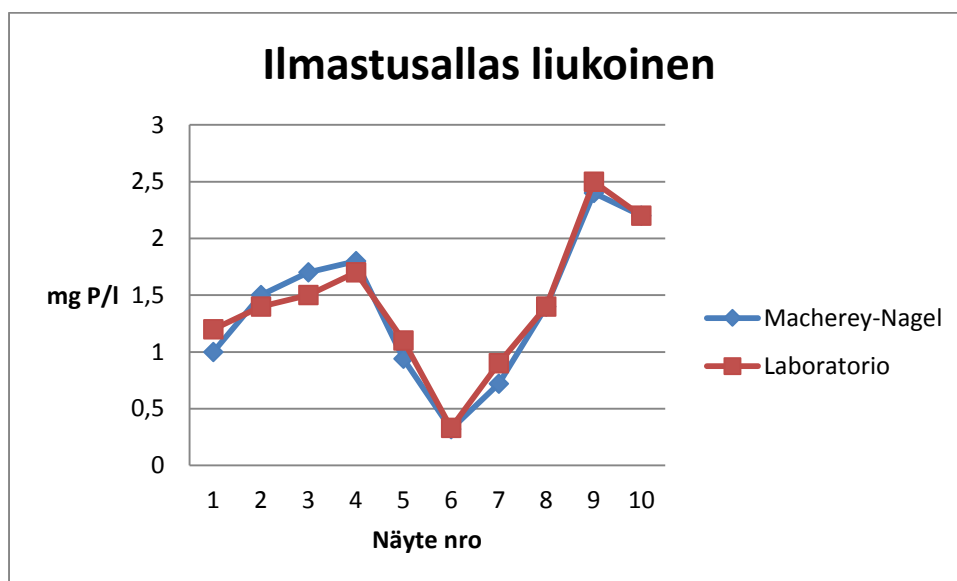


KUVIO 13. Kokonaisfosforivertailu jälkiselkeyttimen kirkasteen liukoisesta näytteestä

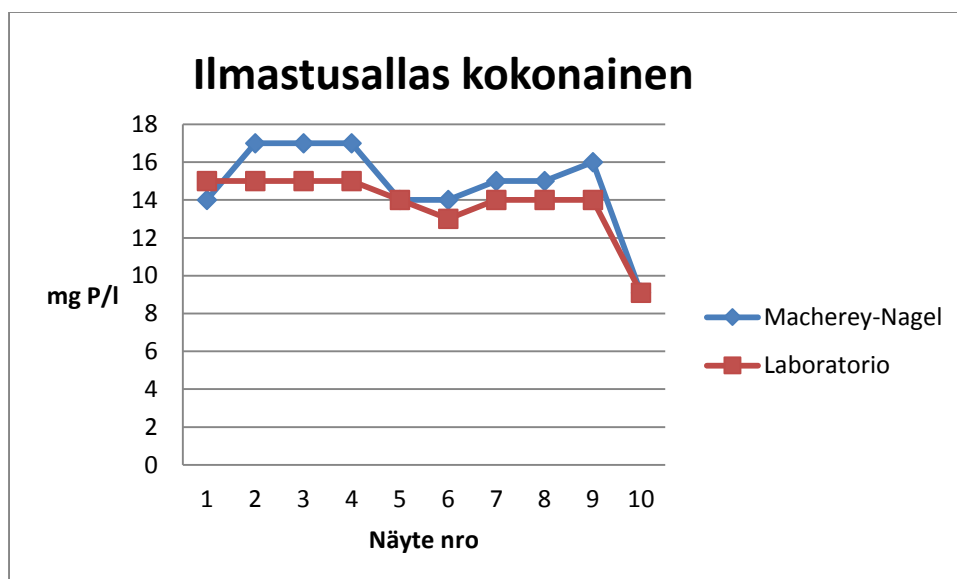


KUVIO 14. Kokonaisfosforivertailu jälkiselkeyttimen kirkasteen kokonaisesta näytteestä

LIITE 15/7. Macherey-Nagelin kokonaisfosforivertailun tulokset



KUVIO 15. Kokonaisfosforivertailu ilmastusaltaan liukoisesta näytteestä



KUVIO 16. Kokonaisfosforivertailu ilmastusaltaan kokonaisesta näytteestä

LIITE 16/1. Hach Langen kokonaistyyppivertailun tulokset

TAULUKKO 19. Hach Langen kokonaistyyppitestien määrittämisalueet

Putki	Määrittämisalue /mg/l N)
LCK138	1 - 16
LCK238	5 - 40
LCK338	20 - 100

TAULUKKO 20. Puhdasvesikanaali

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	138	1,1	0,73
2	138	0,88	0,79
3	138	1,3	0,44
4	138	0,85	0,83
5	138	0,77	0,57
6	138	0,95	0,64
7	138	1,2	1,2
8	138	1,3	0,64
9	138	1,1	0,84
10	138	0,94	0,79

TAULUKKO 21. Yhteiskanaali

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	138	1,2	0,73
2	138	1,6	0,79
3	138	2,1	1,3
4	138	2,1	1,4
5	138	1,9	0,96
6	138	1,5	1,1
7	138	2,4	1,7
8	138	2,1	1,7
9	138	1,7	1,4
10	138	2,0	1,5

LIITE 16/2. Hach Langen kokonaistyyppivertailun tulokset

TAULUKKO 22. Flotaation kirkaste

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	138	10,1	10,6
1	238	10,4	10,6
2	138	7,9	8,0
2	238	8,3	8,0
3	238	21,0	20,8
4	138	9,8	10,0
5	138	9,2	8,8
6	138	7,7	8,2
7	138	7,4	7,7
8	138	5,9	5,9
9	238	10,3	9,7
10	138	7,5	7,8

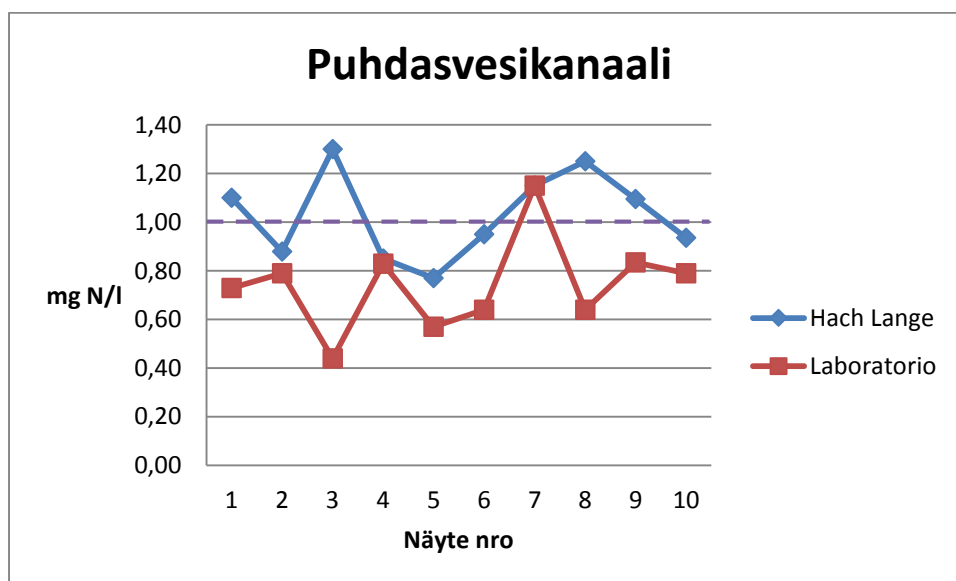
TAULUKKO 23. Ilmastusallas liukoinen

	Putki	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	138	4,8	4,2
2	138	4,5	5,6
3	138	6,0	5,8
4	138	6,3	5,4
5	138	6,4	6,3
6	138	4,5	4,9
7	138	4,8	4,2
8	138	6,6	5,2
9	138	5,9	5,4
10	138	5,7	4,4

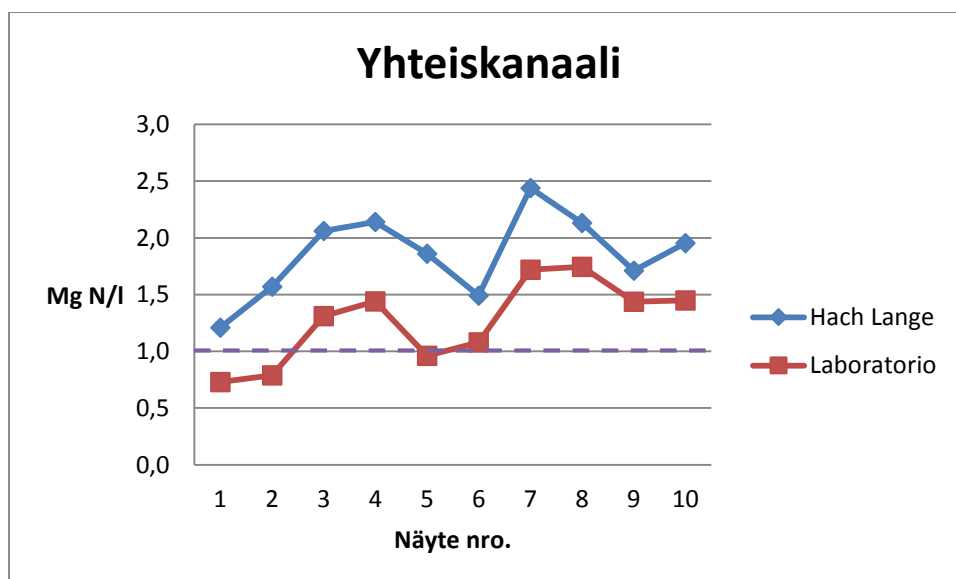
TAULUKKO 24. Ilmastusallas kokonainen

	Putki	Laimennos	Tulos (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	338		80	84
2	338		80	85
3	338		80	90
4	338		84	77
5	338		83	94
6	338		94	93
7	338		99	105
8	338	1:2	110	118
9	338	3:4 & 1:2	103	120
10	338	3:4	102	123

LIITE 16/3. Hach Langen kokonaistyyppivertailun tulokset

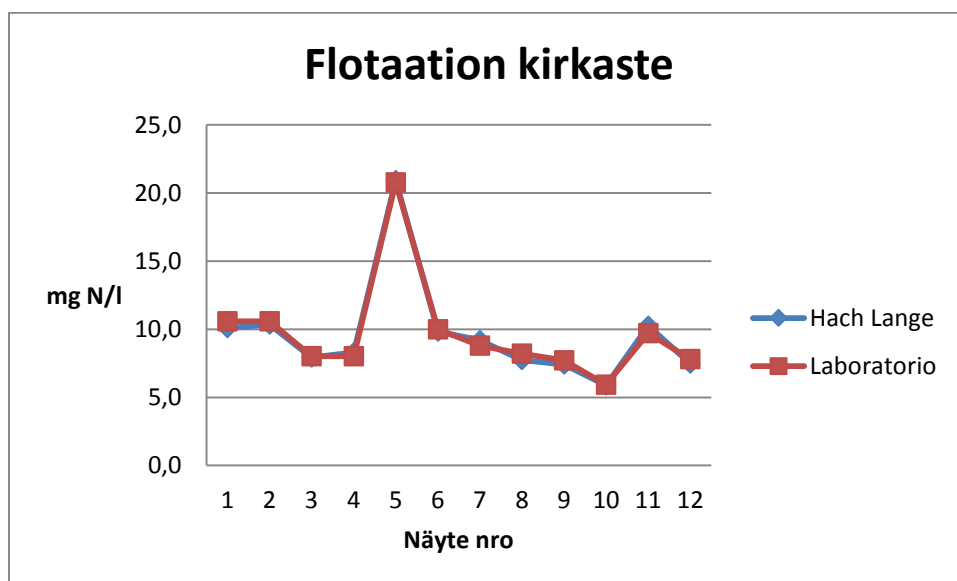


KUVIO 17. Kokonaistyyppivertailu puhdasvesikanaalin näytteestä. Menetelmien määrittäsalueiden alaraja merkitty katkoviivalla.

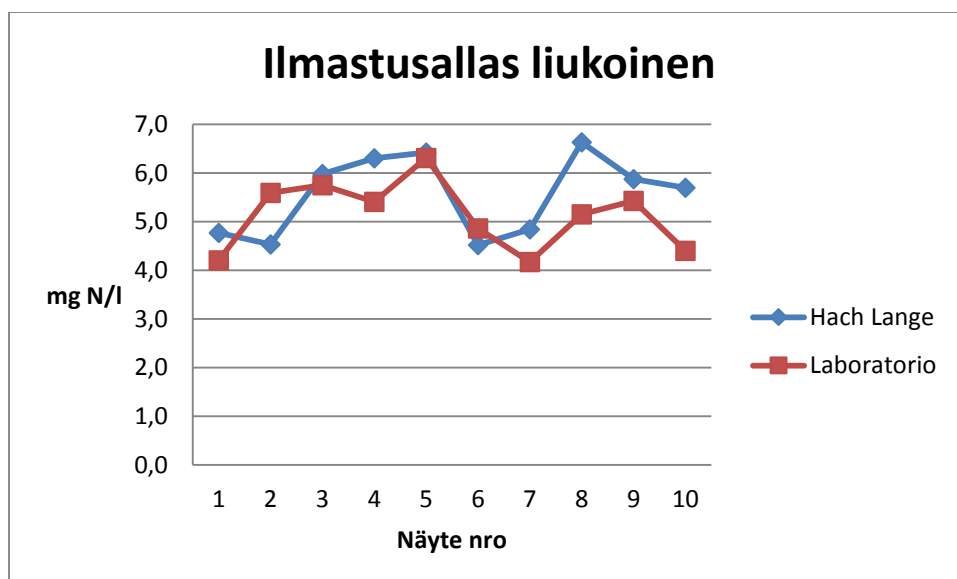


KUVIO 18. Kokonaistyyppivertailu yhteisvesikanaalin näytteestä. Menetelmien määrittäsalueiden alaraja merkitty katkoviivalla.

LIITE 16/4. Hach Langen kokonaistyyppivertailun tulokset

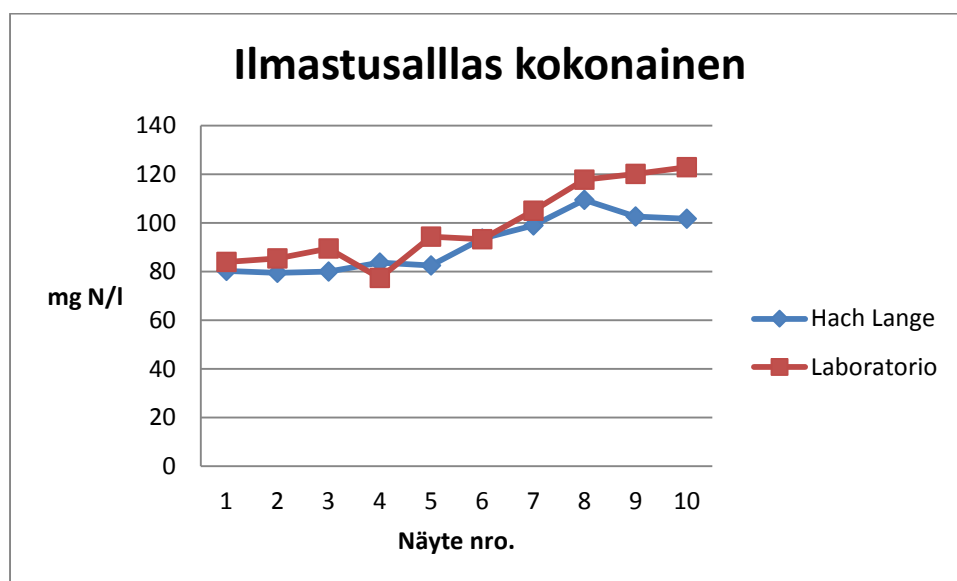


KUVIO 19. Kokonaistyyppivertailu flotaation kirkasteen näytteestä



KUVIO 20. Kokonaistyyppivertailu ilmastusaltaan liukoisesta näytteestä

LIITE 16/5. Hach Langen kokonaistyyppivertailun tulokset



KUVIO 21. Kokonaistyyppivertailu ilmastusaltaan kokonaisesta näytteestä

LIITE 17. SYKE:n pätevyyskokeen vertailutulokset

TAULUKKO 25. Kokonaisfosforin tulokset eri pikamenetelmillä, laboratorion menetelmällä ja SYKE:n vertailuarvo

Näyte	Hach Lange (mg P/l)	Macherey- Nagel (mg P/l)	Laboratorio (mg P/l)	SYKE: vertai- luarvo (mg P/l)
Näyte 1 (synteettinen)	0,1555	0,125	0,153	0,152
Näyte 2 (paperiteollisuuden jätevesi)	0,2295	0,19	0,221	0,226

TAULUKKO 26. Kokonaistypen tulokset Hach Langen ja laboratorion menetelmillä ja SYKE:n vertailuarvo

Näyte	Hach Lange (mg N/l)	Laboratorion (mg N/l)	SYKE:n ver- tailuarvo (mg N/l)
Näyte 1 (synteettinen)	2,94	2,449	2,85
Näyte 2 (paperiteollisuuden jätevesi)	5,50	4,436	4,48

LIITE 18. Toistettavuusvertailun tulokset

TAULUKKO 25. Kokonaistyyppi flotaation kirkasteesta

Näytteen mittausnro	Hach Lange (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	7,66	8,676
2	8,05	8,621
3	7,75	9,115
4	8,19	8,731
5	7,55	9,060
6	7,65	9,372
7	8,19	8,931
8	7,97	8,712
9	7,93	8,419
10	8,00	9,078

TAULUKKO 26. Ammoniumtyyppi pikamenetelmillä

Näytteen mittausnro	Hach Lange (mg/l)	Macherey-Nagel (mg/l)
1	0,120	0,15
2	0,119	0,15
3	0,120	0,13
4	0,118	0,14
5	0,121	0,14
6	0,118	0,14
7	0,121	0,13
8	0,122	0,14
9	0,119	0,16
10	0,124	0,14

TAULUKKO 27. Kokonaisfosforin toistettavuusvertailu flotaation kokonaisesta näytteestä

Näytteen mittausnro	Hach Lange (mg/l)	Macherey-Nagel (mg/l)	Laboratorio (mg/l)
1	2,21	2,34	2,203
2	2,06	2,46	2,309
3	1,8	2,36	2,267
4	1,96	2,27	2,364
5	1,96	2,49	2,255
6	1,99	2,31	2,259
7	2,23	2,36	2,236
8	1,99	2,22	2,265
9	2,43	2,19	2,354
10	2,05	2,18	2,279

LIITE 19/1 Työohjeet

Kokonaisfosfori Hach Langen valmisputkimenetelmällä

Käyttökohde

Työohje on tarkoitettu Heinolan Flutingtehtaan jätevesien kokonaisfosforin ja liukoisen fosforin määrittämiseen.

Periaate

Menetelmässä fosfaatti-ionit reagoivat molybdaatin ja antimoni-ionien kanssa happamissa olosuhteissa muodostaen antimonifosforimolybdaattiyhdisteen, joka muutetaan askorbiinihapon avulla siniseksi yhdisteeksi. Kokonaisfosforin määrittämiseksi näyte tulee hapettaa happamissa olosuhteissa lämpötilassa 100 – 120 °C, jotta polyfosfaatit ja orgaaniseen aineeseen sitoutunut fosfori saadaan muutettua määritettävään muotoon. Määrittämisessä sovelletaan standardia EN ISO 6878.

Laitteet ja välineet

- Polttohaude LT200
- Spektrofotometri DR-2800
- Automaattipipettejä
- Mittapulloja

Reagenssit (Kyvettipakkausten reagenssien tarkemmat sisällöt taulukossa)

- LCK349
- LCK348
- LCK350
- Fosfaatin perusliuos

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio	Vaaraluokitus
Näytekyvetti	vesi (>85 %) rikkihappo (11 %)	ärsyttävä
DosiCapZip	natriumperoksidisulfaatti (>70 %) natriummetaboraatti (>20 %)	haitallinen
B	vesi (>80 %) rikkihappo (16 %) ammoniumheptamolybdaatti tetrahydraatti (<2 %) sulfamiinihappo (<1 %) kaliumantimoni-(III)-oksiditatraatti hemihydraatti (<1 %)	syövyttävä
DosiCap C	askorbiinihappo (>50 %) natriummetaboraatti (<25 %) dextran (<15 %)	

Työn suoritus

1. Liukoiset näytteet suodatetaan suodatinpaperin lävitse.
2. Tehdään mahdolliset laimennokset. Ilmastusaltaan kokonainen näyte laimennetaan 1:10 ja tehdään testillä LCK348.
3. Valitaan, millä testillä mikäkin näyte analysoidaan. Taulukossa näkyvät kunkin testin määrittämisalueet.

Putki	Määrittämisalue (mg/l P)
LCK349	0,05 - 1,50
LCK348	0,50 - 5,0
LCK350	3,0 - 20

4. Valmistetaan standardiliuokset fosfaatin perusliuoksesta niin, että jokaiselle määrittämisalueelle on oma standardi.

Putki	Standardin pitoisuus (mg/l P)
LCK349	1,0
LCK348	3,0
LCK350	10,0

5. Testin kyvetteistä poistetaan foliokannet ja avataan korkit.
6. Kustakin näytteestä tehdään rinnakkaismääritykset. Näytettä pipetoidaan kyvetteihin seuraavasti: LCK349: 2,0 ml, LCK348: 0,5 ml ja LCK350: 0,4 ml.
7. Korkki suljetaan tiukasti niin, että korkin sisällä oleva reagenssi jää sisäpuolelle.
8. Sekoitetaan.
9. Poltetaan näytteet polttohauteessa LT200. Polttohaude on lämmitetty valmiiksi 100 °C:seen ja näytteitä poltetaan tunnin ajan.
10. Annetaan kyvettien jäähtyä huoneenlämpöön ja sekoitetaan. Sekoittaessa näytteet voivat olla vielä lämpimiä.
11. Pipetoidaan kyvetiin testipakkauksen reagenssia B LCK349 ja LCK348: 0,2 ml ja LCK350: 0,5 ml. Sulje reagenssin B korkki välittömästi käytön jälkeen.
12. Laita harmaa korkki (DosiCap C) paikoilleen.
13. Sekoita muutaman kerran, niin että kaikki korkin reagenssi liukenee.

14. Laita spektrofotometri päälle. Laite suorittaa oman tarkastuksen.
15. Sekoita 10 minuutin kuluttua vielä muutaman kerran, pyyhi kyvetin pinta ja mittaa spektrofotometrillä.

LIITE 19/2. Työohjeet

Kokonaistyyppi Hach Langen valmisputkimenetelmällä

Käyttökohde

Työohje on tarkoitettu Heinolan Flutingtehtaan jätevesien kokonaistypen ja liukoisen typen määrittämiseen.

Periaate

Määrittämisen periaatteena on, että kaikki epäorgaaniset ja orgaaniset typpiyhdisteet hapetetaan happamassa liuoksessa. Happamissa olosuhteissa nitraatti-ionit reagoivat 2,6-dimetyylifenolin kanssa muuttuen 4-nitro-dimetyylifenoliksi, joka voidaan määrittää spektrofotometrisesti. Määrittämisessä sovelletaan standardia EN ISO 11905-1.

Laitteet ja välineet

- Pikapolttohaude HT 200 S
- Spektrofotometri DR-2800
- Automaattipipettejä

Reagenssit (Kyvettipakkausten reagenssien tarkemmat sisällöt taulukossa)

- LCK138
- LCK238
- LCK338
- Glysiinin perusliuos

Reagenssi	Ainesosa ja konsentraatio	Vaaraluokitus
Näytekyvetti	fosforihappo (55 - 60 %) (LCK338:ssa 60 %) rikkihappo (30 - 35 %) (LCK338:ssa 33 %) vesi (5 - 10 %)(LCK338:ssa 7 %)	Syövyttävä
A	vesi (>98 %) natriumhydroksidi (<2 %)	Ärsyttävä
B	dikaliumperoksisulfaatti kaliumpersulfaatti (65 %) natriummetaboraatti dinatriummetaboraatti, vedetön (20 %) boorihapon dinatriumsuola (15 - 20 %)	Myrkyllinen
MicroCap C	natriumsulfiitti (> 70 %) natriumnatsidi (< 0,7 %)	Haitallinen
D	vesi (>75 %) propan-2-oli, isopropyylialkoholi, isopropaanoli (20 %) 2,6-ksylenoli (<1 %) isopentyyliasetaatti (<1 %)	Ärsyttävä

Työn suoritus

1. Suodata liukoiset näytteet ja laimenna tarvittaessa ilmastusaltaan kokonainen näyte (jos yli 100 mg/l).
2. Näytteen pH:n tulee olla 3 - 9, säädä näytteen (yhteiskanaali) pH:ta tarvittaessa NaOH-liuoksella.
3. Valitse sopiva valmisputkitemsti näytteille taulukon avulla

Putki	Määrittäsalue (mg/l N)
LCK138	1 - 16
LCK238	5 - 40
LCK338	20 - 100

4. Valmistetaan standardiliuokset glysiinistä niin, että jokaiselle määrittäsalu-
eelle on oma standardiliuos.
5. Mittaa punakorkkiseen reaktioputkeen näytettä (LCK138: 1,3 ml,
LCK238: 0,5 ml ja LCK338: 0,2 ml) ja lisää nopeassa tahdissa reagenssia
A (LCK138: 1,3 ml, LCK238: 2,0 ml ja LCK338: 2,3 ml) ja reagenssikap-
seli B.
6. Sulje korkki välittömästi. Älä sekoita.
7. Aseta putket HT 200 S -laitteeseen ja valitse polttolämpötilaksi 100 °C ja
polttoajaksi 60 minuuttia.

8. Aloita poltto. Haude sulkeutuu ja rupeaa lämpenemään. Polton päätyttyä haude jäähdyttää putkia automaattisesti. Merkkiäänien jälkeen kansi voidaan avata.
9. Jäähdytä putket tarvittaessa vielä huoneenlämpöön ja lisää MicroCap C.
10. Sekoita, kunnes kapseli on kokonaan liuennut.
11. Pipetoi hitaasti 0,5 ml näytettä reaktioputkesta viivakoodilliseen kyvetiin.
12. Pipetoi kyvetiin hitaasti 0,2 ml reagenssia D.
13. Sekoita muutaman kerran.
14. Odota 15 minuuttia, pyyhi kyvetin pinta ja mittaa.
15. Kaada reaktioputkien jäljelle jäänyt sisältö ongelmajätepulloon.
16. Reaktioputkia voidaan käyttää 13 kertaa. Käytön jälkeen pese putket ja korkit huolellisesti harjan kanssa ja jätä Deconex-liuokseen liukenemaan.
17. Käytetyt kyvetit pakataan alkuperäisiin pakkauksiin ja voidaan toimittaa takaisin Hach Langelles. Polttoputkiin jäänyt ylimääräinen liuos on ongelmajätettä ja se tulee kerätä jätepulloon.